Aus dem Institut für Hygiene und Mikrobiologie der
Universität des Saarlandes
Direktor: Prof. Dr. med. Dr. phil. Dipl. Chem. W. Zimmermann

NATÜRLICH VORKOMMENDE TENSIDE UND TETRACHLORKOHLENSTOFFEXTRAHIERBARE STOFFE IM GRUND- UND OBERFLÄCHENWASSER

INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Medizinischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

1969

vorgelegt von

Gerhard Stopp

geboren am 6. 11. 1941 in Zweibrücken

Dekan: Prof. Dr. med. H. Witter

Referent: Prof. Dr. med., Dr. phil., Dipl.-Chem. W. Zimmermann

Aus dem Institut für Hygiene und Mikrobiologie der
Universität des Saarlandes
Direktor: Prof. Dr. med. Dr. phil. Dipl. Chem. W. Zimmermann

NATÜRLICH VORKOMMENDE TENSIDE UND TETRACHLORKOHLENSTOFFEXTRAHIERBARE STOFFE IM GRUND- UND OBERFLÄCHENWASSER

INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Medizinischen Fakultät
der Universität des Saarlandes

1969

vorgelegt von

Gerhard Stopp

geboren am 6. 11. 1941 in Zweibrücken

Dekan: Prof. Dr. med. H. Witter

Referent: Prof. Dr. med., Dr. phil., Dipl.-Chem. W. Zimmermann

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die mündliche Promotionsprüfung wurde am 17. April 1969 abgelegt.

Meiner Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542718_0050

I N H A L T

		Seite
I.	EINLEITUNG	4
	Bedeutung von Tensiden und Mineralölprodukten für das Trinkwasser	
	Problemstellung	
II.	MATERIAL und METHODIK	29
	1. Material	
	2. Anionenaktive Tenside	
	3. Tetrachlorkohlenstoffextrahierbare Stoffe	
III.	ERGEBNISSE eigener Untersuchungen	48
IV.	DISKUSSION der Ergebnisse	69
V.	SCHLUßFOLGERUNG	80
VI.	ZUSAMMENFASSUNG	82
VII.	LITERATUR	85

I. Einleitung mit Fragestellung

Ein gutes Beispiel dafür, welche Probleme bei der Einführung neuer technischer Rohstoffe entstehen können, bildet die Verschmutzung unserer Gewässer durch Tenside und Mineralöle. Beide Produkte brachten zwar uns allen eine Reihe von Vorteilen und Annehmlichkeiten, aber leider ergaben sich aus dem ständig wachsenden Verbrauch große Schwierigkeiten für die Wassergewinnung und Abwasserreinigung. Wohl kaum ein anderes Problem der Wasserhygiene ist in den letzten Jahren so oft bearbeitet worden wie das der Verunreinigung des Grund- und Oberflächenwassers durch Öle und Detergentien. Die häufig diskutierten verschiedenen Vorschläge zum Schutze des Wassers haben auch in der Öffentlichkeit ein breites Echo gefunden.

Im folgenden soll auf einige der teilweise nur lästigen, teilweise aber auch gefährlichen Folgen hingewiesen werden, die sich aus der Verschmutzung des Wassers durch Tenside und Mineralölprodukte ergeben.

An drei Stellen haben die Tenside im Wasser unangenehme Folgen: 1. in den Kläranlagen, 2. in den Vorflutern, 3. im Trinkwasser.

In den Kläranlagen haben die Tenside nach F. v. Ammon (2) vorwiegend folgende schädliche Auswirkungen: Die mechanische Reinigung wird beeinträchtigt, besonders dann, wenn Flockungserscheinungen für die Absetzwirkung von Bedeutung sind. Durch Verschlechterung des Absetzens im Nachklärbecken kann die Gesamtleistung einer biologischen Reinigungsstufe zurückgehen. Dagegen werden Tropfkörper durch Tenside kaum beeinflußt. Die für den Abbau der Kohlenstoffverbindungen verantwortlichen Bakterien werden von den derzeit vorkommenden Detergentienkonzentrationen kaum geschädigt. Die Nitrifikation wird gehemmt. Der Wirkungsgrad von Belebungsanlagen kann vermindert werden, wenn der Sauerstoffeintrag oder die Umwälzung verschlechtert wird, besonders bei an sich überlasteten Anlagen. Der Sauerstoffeintrag, bezogen auf den Energieaufwand, wird bei einigen Belüftungssystemen verschlechtert, bei anderen nicht beeinflußt oder sogar gesteigert. Die Umwälzung in Belebungsbecken kann durch Tenside erheblich verschlechtert werden. Die Schaumbildung in Kläranlagen hängt von vielen Faktoren ab, im allgemeinen ist sie umso stärker, je besser gereinigt das Wasser ist.

Zur Bekämpfung des Schäumens werden mechanische Zerstörung, Aufspritzen von Wasser und chemische Antischaummittel verwendet. Allerdings wird dadurch das Abwasser nicht von den Tensiden gereinigt, im Gegenteil, diese werden dadurch wieder im Wasser gelöst. Will man die Detergentien aus dem Abwasser entfernen, dann kann man das durch Ausschäumen (39) und anschließende Verbrennung erreichen. Allerdings ist dieses Verfahren wirtschaftlich nicht tragbar (35).

In den Vorflutern stören vor allem die Schaumbildung und die Toxizität der Tenside für Fische und Fischnährtiere. Die Tenside haben die Eigenschaft, im Wasser gelöst, bei Belüftung zu schäumen. Nach E. Götte bildet sich, selbst wenn 3 mg/l als reines TBS (Tetrapropylenbenzolsulfonat) vorliegen, auch bei intensiver Einarbeitung von Luft kein stabiler Schaum. Erfahrungsgemäß beträgt der Gehalt an Detergentien im Flußwasser meist weniger als 1 mg/l (18, 87). Die Bildung dauerhafter Schäume in Wasser bei Anwesenheit geringster Mengen von TBS ist entscheidend davon abhängig, ob andere organische Verunreinigungen und Schwebestoffe vorhanden sind und welcher Härtegrad vorliegt. Eiweiß verursacht die

Bildung eines stabilen Schaums, wobei hartes Wasser eine deutlich stärkere Schaumbildung zeigt als weiches Wasser (23).

Da zur Entstehung des Schaums, wie schon gesagt, eine Belüftung des tensidhaltigen Wassers erfolgen muß, tritt die Schaumbildung hauptsächlich in kanalisierten Flüssen auf, freifließende Bäche und Ströme dagegen sind weniger oder garnicht betroffen (76).

Auf den Bundeswasserstraßen war stärkeres Schäumen fast ausschließlich in den Schleusen und unterhalb von Wehren, Überläufen usw. und zwar auf den Strekken zu beobachten, die durch größere detergentienhaltige Abwassereinleitungen belastet sind (76, 58).

Die Folgen der Schaumbildung sind Beschmutzungen der Bauwerke und der Schiffe: der Anstrich der Eisenteile wird angegriffen. Personal von Schleusen und Hafenanten werden belästigt, bei sehr starker Schaumentwicklung können sogar Boots- und Schiffsverkehr behindert und gefährdet werden (76).

Ein vieldiskutiertes Thema ist die Toxizität der Tenside für Fische und Fischnährtiere. Der Hauptausschuß "Detergentien und Wasser" gibt für ein hartes Tensid 1o - 2o mg/l, für ein weiches 3 - 5 mg/l als Schäd-

lichkeitsgrenze für Fische an (54). H. Mann und O. Schmid (49) nennen als Grenzkonzentration für die Hemmung der Bewegung von Forellensperma bei harten und weichen Tensiden 10 bzw. 5 mg/l. In einer anderen Arbeit (48) gibt Mann für Forellen als letalen Grenzwert für TBS (= Tetrapropylenbenzolsulfonat) 15 mg/l und für 3 weiche Alkylbenzolsulfonate (= ABS) 4,5 mg/l, 5,0 mg/l und 5,5 mg/l an. Nach K. Husmann (33) liegt die letale Grenze bei weichen Tensiden zwischen 4,8 und 5,5 mg/l, bei harten Tensiden dagegen über 15,2 mg/l.

Eine sehr detaillierte Untersuchung über die Toxizität der neuen weichen Tenside in Abhängigkeit von ihrer Kettenlänge findet sich bei E. Hirsch (28). Danach ist die Toxizität abhängig von der Länge der Kohlenstoffkette. Die DL_{50}-Werte der C_8- und C_9-Alkylbenzolsulfonate zeigen hohe Werte, die im Bereich um 100 mg/l liegen, während die DL_{50}-Werte von C_{10} und C_{11} im Bereich von 10 mg/l liegen. Mit steigender Kettenlänge nimmt die Toxizität weiter zu, bei C_{12} bis C_{16} liegen die DL_{50}-Werte zwischen 0,25 und 0,7 mg/l. Von C_{14} nach C_{16} steigt die Verträglichkeit allerdings wieder an. Im Bereich von C_8- und C_9-Kettenlängen liegt also eine gute Verträglichkeit der geradkettigen Alkylbenzolsulfonate für Fische vor. Leider fällt dieser Bereich wegen der schlechten Waschwirkung dieser Substanzen aus. Nach L. Rosenberg (71) bestehen für den biologischen Abbau, zumindest in

verdünnten Systemen, wie Vorflutern und Grundwasser, Bedenken gegen die Verwendung von Alkylbenzolsulfonaten mit gerader aliphatischer Seitenkette von größerer Länge als C_{13}. E. Hirsch (28) kommt zu dem Schluß, daß, betrachtet man alles zusammen, nämlich Waschverhalten, Abbaubarkeit und Fischverträglichkeit, die optimalen Gesamteigenschaften im Bereich C_{10}- bis C_{13}-Kettenlänge Alkylbenzolsulfonat liegen. Ein technischer Alkylbenzolsulfonatschnitt von C_{10} bis C_{13} hat mit 4 - 6 mg/l einen so hohen DL_{50}-Wert, daß er praktisch in Vorflutern keine Gefahrenquelle darstellt, da die in den Vorflutern vorkommenden Tensidkonzentrationen - wenigstens in Deutschland - kaum 1 mg/l erreichen (18, 87).

Eine Antwort auf die Frage, wie man sich die toxische Wirkungsweise der Tenside auf den Fischorganismus vorzustellen hat, gibt K. Reimann (66). Danach scheinen die Tenside nach Überwindung der Lipoidsperre auf Grund ihrer physikalischen Grenzflächenaktivität bevorzugt in die Kiemengefäße einzudringen und den enzymatischen Atmungsablauf zu hemmen.

Auch Fischnährtiere, wie Würmer, Krebse, Insektenlarven, können durch Tenside geschädigt werden. Je nach dem Aufbau der Körperwand variiert die Reaktion des betreffenden Lebewesens. Es liegt nahe, daß dünnhäutige Tiere, wie

Würmer, niedere Krebse, Insektenlarven, aber auch die Schleim zu ihrem Schutz abscheidenden Schnecken, leicht geschädigt werden. Da aber diese Tiere durch ihre niedere Organisationshöhe und wohl auch oft durch ihre Anpassung an stark verschmutzte Gewässer widerstandsfähiger sind, liegen mit wenigen Ausnahmen die Schädlichkeitsgrenzen über denen der Fische (66). Sierp und Thiele (73) fanden, daß Konzentrationen von 5o mg Alkylsulfat/l und 25 mg Alkylarylsulfat/l Daphnien schon nach kurzer Zeit hundertprozentig abtöten. Bei Konzentrationen von 5 mg/l war nach 1oo Stunden die Mehrzahl der Wasserflöhe gestorben. Nach H. Mann (47) lagen die tödlichen Grenzkonzentrationen für Fischnährtiere bei den verschiedenen Detergentien, die er untersuchte, zwischen 5 und 1o mg/l.

Die Schädlichkeitsgrenze für Algen beginnt schon bei sehr kleinen Konzentrationen, nach Sierp und Thiele (73) tritt bei Tensidkonzentrationen zwischen 1 - 1o mg/l eine Wachstumshemmung, ab 25 mg/l ein Wachstumsstillstand ein. Über ähnliche Ergebnisse berichtet Hettche (27).
Auch Bakterien werden von Tensiden geschädigt, allerdings in erster Linie von den kationenaktiven,

während die hier interessierenden anionenaktiven und nichtionogenen kaum bakterizide Wirkungen haben, zumal sie ja von Bakterien je nach Art und Verzweigung der Seitenkette mehr oder weniger gut abgebaut werden können (87).
Die Toxizität der Tenside für Fische und Fischnährtiere ist also recht hoch. Vergleicht man die alten, harten Detergentien hinsichtlich ihrer Giftigkeit für Wasserorganismen mit den neuen, biologisch leichter abbaubaren, dann sieht man, daß die neuen Tenside leider noch toxischer wirken als die alten.

Nun kommen wir zu der aus ärztlicher Sicht wichtigsten Frage: Wie verhält es sich mit der Toxizität der Tenside für den Menschen und welche Konzentrationen im Trinkwasser sind noch vertretbar?

Um die Toxizität der Tenside für den Säugetierorganismus zu überprüfen, wurden Untersuchungen an einer ganzen Reihe von Tieren, einige sogar an Menschen, durchgeführt. Woodward und Calvery (82) fütterten Meerschweinchen 6 Monate lang mit ABS, das in einer Konzentration von o,2 % (= 2 ooo mg/l) im Trinkwasser enthalten war. Die Tiere zeigten keine toxische Erschei-

nungen und die histologische Untersuchung der Organe zeigte keine durch die Tenside verursachten Schäden.

Fitzhugh und Nelson (2o) untersuchten die Wirkung verschiedener Detergentientypen auf Ratten. Wenn sie ABS in einer Konzentration von o,5 bis 1,o % dem Futter beigaben, wuchsen die Ratten normal. Bei höheren Dosen wurde die Gewichtszunahme geringer, was offensichtlich durch eine schlechte Absorption der Nahrung wegen des abführenden Effektes des ABS zustande kam.

Petri (6o) fütterte Ratten und Kaninchen z. T. für eine Zeit von 2 Jahren täglich mit 1oo bzw. 1 ooo mg verschiedener Detergentien je kg Körpergewicht. Die Tiere erkrankten im Laufe dieser Zeit nicht nachweislich. Während des Versuches überwachte er Blutstatus, Leber- und Nervenfunktionen und Stoffwechsel. Bei Tränkversuchen mit zweiprozentigen (!) Lösungen hatten trächtige Meerschweinchen eine höhere Abortrate als Kontrolltiere.

Havermann und Menke (25) führten Bilanz- und Verteilungsstudien mit ^{35}S-markiertem Na-Dodecylsulfat und Na-Dodecylbenzolsulfonat an Jungschweinchen durch.

Dabei ergab sich, daß beide Waschmittel innerhalb von 8 Tagen zu 99,5 % wieder ausgeschieden wurden. Nach 1o Wochen enthielten nur noch einige Organe nachweisbare Radioschwefelmengen. Eine Spaltung der grenzflächenaktiven Substanzen erfolgte im Körper nur langsam und nicht vollständig. Sie lag beim Dodecylsulfat höher als beim Dodecylsulfonat.(Jedes Tier erhielt 3,3 mMol der entsprechenden Verbindung).

Bornmann und Mitarbeiter (1o, 11) gaben 12o Ratten 1 Jahr neben ihrer Standardkost als Trinkwasser ausschließlich Leitungswasser mit Zusatz von unverzweigtem DBS (Dodecylbenzolsulfonat), eine zweite Gruppe von ebenfalls 12o Ratten erhielt Wasser mit einem Zusatz von TBS und eine dritte Gruppe von 12o Ratten erhielt reines Leitungswasser. Die Tensidkonzentration betrug sowohl bei DBS als auch bei TBS 1oo mg/l. Die Autoren untersuchten histologisch Herz, Lunge, Leber, Magen, Niere, Milz, Darm, Blase und endokrine Organe, konnten aber keine Schäden durch Detergentien feststellen.

Borneff und Mitarbeiter (4, 8) untersuchten den Einfluß von grenzflächenaktiven Substanzen auf enterale Virusinfektion und Tbc-Infektion, konnten aber keine

Auswirkungen im Tierversuch feststellen.
Versuche an Menschen wurden von Fuchs und Ingelfinger (22) und von Freeman und Mitarbeitern (21) durchgeführt. Freeman gab 6 männlichen Erwachsenen 4 Monate lang täglich 1oo mg ABS. Diese Dosis verursachte keinerlei Veränderungen des Blutbildes und des Hämoglobingehaltes. Auch Nierenfunktion und Verdauung blieben unbeeinflußt.
Fuchs und Ingelfinger (22) untersuchten den Effekt von SLS (= sodium lauryl sulfate) auf die intestinale Verdauung und Absorption beim Menschen. Ihre Versuche zeigten, daß die Aufnahme von Tensiden keinen Einfluß auf die intestinale Absorption von Nahrungsmitteln hat.
Lobstein und Mitarbeiter (43) schlugen die Gabe größerer Tensidmengen zur Behandlung von ulcerativen Prozessen im Gastroduodenaltrakt vor. (Siehe hierzu auch Grover und Mitarbeiter (24)).
Um eine Beantwortung der von verschiedenen Seiten geäußerten Frage, ob die Tenside nicht als Lösungsvermittler für Cancerogene in Frage kämen, haben sich vor allem Borneff und seine Mitarbeiter bemüht (9). Sie kamen zu folgenden Ergebnissen: Die cancerogene Wirkung des Benzpyrens erfuhr durch die Lösung in De-

tergentien eine beträchtliche Steigerung.
Die Kombination von benzpyrenhaltigem Futter mit Detergentien im Trinkwasser (3%ige Konz. bei den Versuchen) ergab keine größere Häufigkeit pathologischer Befunde als die Benzpyrenfütterung ohne Detergentien. Daraus zogen die Autoren den Schluß, daß die Verwendung von Tensiden im Haushalt und die daraus folgende Aufnahme ungefährlich sei. Tenside in Trinkwasser, das aus Flußwasser durch Uferfiltration gewonnen wird, sahen sie dagegen als gefährlich an. Allerdings ließen sie den Einwand gelten, daß die Konzentration der Tenside in Kläranlagen und Vorflutern weit unterhalb des kritischen Micellenpunktes liege, so daß eine sichere Aussage über die Lösungsbedingungen für cancerogene Stoffe noch nicht gemacht werden könne.
Die Frage nach der Toxizität der Tenside für den Menschen kann also dahingehend beantwortet werden, daß die im Trinkwasser vorkommenden Detergentienkonzentrationen von - in der Regel - weniger als 1 mg/l auch bei chronischem Genuß nicht schädlich sind. Zu dem gleichen Ergebnis kamen auch W. Zimmermann (87), das AASGP-Komitee (52), Prat und Giraud (62), Stuewer und Niemitz (77) und andere.

Prat und Giraud (62) wiesen allerdings darauf hin, daß die Untersuchungen über die Toxizität bei langandauernder Verabreichung bisher nur mit Tieren durchgeführt worden sind und niemals mehr als 3 Jahre lang. Außerdem besteht nach ihrer Ansicht immer ein Risiko, die aus Tierversuchen gewonnenen Resultate auf Menschen zu übertragen. Auch sind niemals die Folgen untersucht worden, die sich ergeben, wenn Tenside während der Schwangerschaft von der Mutter auf den Foeten übertragen werden. Außerdem meinen sie, daß man bisher den beim Abbau der Detergentien entstehenden Zwischenprodukten zu wenig Beachtung im Hinblick auf ihre biologische Wirkung geschenkt habe.

Es ist nun noch die Frage zu klären, ob die Tenside das Trinkwasser durch Geschmacks- oder Geruchsbildung ungenießbar machen können. Nach Untersuchungen von Cohen (13) wurden Geschmacksempfindungen durch Detergentien bei 50 % der Versuchsperson erst bei Konzentration von 60 mg/l ausgelöst. Nach seiner Ansicht sind die früher genannten Angaben, daß ein fischiger, öliger, bitterer oder seifiger Geschmack durch Tenside schon bei Konzentrationen unter 30 mg/l auftrete, darauf zurückzuführen, daß dabei nicht mit reinen Tensiden gearbeitet worden ist.

Bei den zur Zeit vorkommenden Detergentienkonzentrationen können also keine Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigungen auftreten.

Nach Zimmermann (87) kann man die Grenze für den noch zulässigen Detergentiengehalt im Trinkwasser zwar nicht auf Grund einer etwaigen Gesundheitsschädlichkeit ziehen, wohl aber auf Grund der Tatsache, daß schäumendes Wasser unappetitlich ist. Nach Deluty (14) beginnt Trinkwasser bei einem Tensidgehalt von wenigstens o,5 - o,6 mg/l zu schäumen. Nach Zimmermann (87) bei etwa o,3 - o,5 mg/l. Allerdings ist die Schaumbildung auch noch von anderen Faktoren abhängig (Eiweiß, Härtebildner; siehe (23)). Zimmermann empfiehlt deshalb, als höchstzulässige Grenze eine Tensidkonzentration von o,2 mg/l festzusetzen. In den USA gelten o,5 mg/l als die noch maximal tolerierte Konzentration, ebenso in England (62, 79). Die Festsetzung der höchstzulässigen Grenze in diesen ländern erfolgte allerdings mit der Begründung, daß bei diesen Konzentrationen keinerlei Gefährdung der Gesundheit der Bevölkerung zu erwarten sei.

Als im Trockenjahr 1959 in Deutschland all die Probleme, die sich aus der Verwendung der Tenside ergeben,

sehr stark zuspitzten und auch im Trinkwasser stellenweise bedenkliche Detergentienkonzentrationen erreicht wurden (z. B. in Essen 1,7 mg/l, in Gelsenkirchen o,9 mg/l (67, 83), setzte eine rege Diskussion darüber ein, wie man in Zukunft derartige Folgen des hohen Waschmittelverbrauches eindämmen könnte.

Da die bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Tenside biologisch sehr schwer abbaubar und nur durch sehr kostspielige Verfahren, wie z. B. Ausschäumen und anschließende Vernichtung, aus dem Abwasser zu beseitigen waren, blieb als einzig gangbarer Weg die Herstellung neuer, biologisch leichter abbaubarer Tenside (siehe (34, 46, 3o, 62, 79)). Zwar wurden gegen diesen Vorschlag von Seiten der Waschmittelhersteller Einwände vorgebracht (5o), trotzdem verabschiedete der Deutsche Bundestag am 3o. Mai 1961 ein Gesetz, das am 1. Oktober 1964 in Kraft trat und das bestimmt, daß die in das Abwasser gelangenden anionenaktiven Tenside zu mindestens 8o % biologisch abbaubar sein müssen.

Um die Auswirkungen dieses Gesetzes auf die Tensidkonzentrationen im Grund- und Oberflächenwasser zu prüfen, untersuchten wir im Frühjahr 1965, also zu

einem Zeitpunkt, da die Umstellung auf die neuen Tenside abgeschlossen war, eine größere Anzahl von Wasserproben auf ihren Gehalt an anionenaktiven Tensiden.

Während es in den letzten Jahren um das Tensidproblem stiller geworden ist, hat das Problem der Wasserverunreinigung durch Erdölprodukte nichts von seiner Bedeutung verloren. Das zeigt ein Blick auf die Statistik: 1956 betrug der Verbrauch an Vergaserkraftstoff in der Bundesrepublik Deutschland 3,1 Millionen Tonnen, an Dieselkraftstoffen 3,4 Mio. t und an schwerem und leichtem Heizöl 3,8 Mio. t (55). Die entsprechenden Zahlen für 1966 lauten: 11,5 Mio. t, 7,9 Mio. t und 46,5 Mio. t (56). Besonders stark ist die Zunahme beim Heizöl, dessen Verbrauch innerhalb von zehn Jahren um das Zwölffache zugenommen hat.

Welche Probleme ergeben sich aus diesem großen Mineralölverbrauch? Es sollen hier nur einige der Gefahren aufgezeigt werden, die durch das Eindringen von Mineralölprodukten in Grund- und Oberflächenwasser entstehen können.

In Vorflutern führen Ölbestandteile zu einer schweren Schädigung an Mikroorganismen und Fischen.

Nach Reichenbach-Klinke (64) kann man bei fischereilichen Schäden durch Öl- und Teerprodukte zwischen akuten, d. h. unmittelbar tödlich wirkenden, und subakuten, d. h. anfänglich nicht tödlich wirkenden Organschädigungen, unterscheiden. In beiden Fällen wirkt der Ölfilm sowohl erstickend durch die Behinderung des Sauerstoffaustausches als auch giftig. Die akute Giftwirkung ist in der Praxis hauptsächlich auf Phenole zurückzuführen, außerdem noch auf Kresole und Xylole. Phenole sind ausgesprochene Nervengifte. Die Empfindlichkeit beginnt bei Konzentrationen zwischen 5 und 1o mg/l. Die Schädigung des Fischgewebes durch Phenol, Kresol und Xylol wirkt über die Epithelien und das Nervensystem. Wird die letale Konzentration nicht erreicht, dann kommt es zur Speicherung von Öl- und Teerprodukten in Haut und Muskeln der Fische, was sich vornehmlich in einer Geschmacksbeeinträchtigung äußert.
Aber auch indirekt kann der Fischbestand geschädigt werden, nämlich durch eine Schädigung der Mikroflora und -fauna und durch den Schwund an Nährtieren. Nach Reimann (65) wird durch einen Ölfilm auf der Oberfläche stehender Gewässer die Atmung niederer

Wassertiere, die zur Sauerstoffaufnahme an die Oberfläche kommen müssen, unterbunden. Wasserorganismen, die sich aktiv fortbewegen, wie z. B. Kleinkrebse, sinken nach Verklebung der Gelenke zu Boden. Auch einzellige Algen des Phytoplanktons, an deren Oberfläche die Öle besonders gut haften, werden geschädigt. Durch Verölung und Verharzung des Bodenschlammes wird die Besiedlung des Schlammes durch Wasserorganismen, die hier den biologischen Abbau der zu Boden gesunkenen organischen Substanz vollziehen, verhindert.

Wie man sieht, wird die Flußbiologie durch das Eindringen von Mineralölprodukten schwer gestört. Außerdem darf man eines nicht vergessen: Die mögliche Beeinflußung der Selbstreinigung in einem verunreinigten Gewässer, die ja von einer Vielzahl von Bakterien, niederen Pflanzen und Tieren vollzogen wird. Es liegt die Gefahr nahe, daß Bodentiere, Phyto- und Zooplankton Stoffe des Erdöls spezifisch entnehmen und anreichern, diese von Fischen aufgenommen werden und der Mensch wiederum beim Genuß der Fische mit den gefährlichen Substanzen in Berührung kommt (65).

Es stellt sich nun die Frage, welche Gefahren durch das Eindringen von Mineralölprodukten in das Trinkwasser für den Menschen entstehen. Glücklicherweise - so jedenfalls ist man versucht aus der Sicht der vorsorgenden Medizin zu sagen - machen sich Mineralölprodukte schon bei einer sehr geringen Konzentration im Wasser durch einen äußerst unangenehmen Geruch und Geschmack bemerkbar, so daß kaum zu befürchten ist, daß der Mensch größere toxische Mengen auf einmal zu sich nimmt. Die geringste durch den Geruch wahrnehmbare Menge schwankt in Abhängigkeit von dem getesteten Mineralölprodukt, und natürlich ist auch die Empfindlichkeit der einzelnen Testpersonen stark unterschiedlich. Eine Zusammenstellung der darüber in der Literatur bisher erschienenen Angaben findet sich bei Zimmermann (88). Für Benzin gibt derselbe Autor Werte zwischen 1 : 500 000 und 1 : 5 000 000, im Mittel 1 : 1 000 000 an. In einem 1959 erstatteten Gutachten wurde als maximal zulässige Grenze für Mineralölverunreinigungen des Trinkwassers deshalb eine Konzentration von 1 mg/l vorgeschlagen (51). Besteht nun nicht doch die Gefahr, daß durch langdauernde Aufnahme unterschwelliger, also nicht durch Geruch oder Geschmack wahrnehmbarer Dosen eine Schädigung der Gesundheit eintritt?

Experimentelle Untersuchungen mit Warmblütern wurden von einigen Autoren durchgeführt, über Versuche an Menschen liegen meines Wissens keine Angaben vor. Die Tierversuche wurden allerdings immer mit sehr hohen Mineralölkonzentrationen durchgeführt, so daß sie nur bedingt zur Beantwortung unserer oben aufgeworfenen Frage herangezogen werden können. Trotzdem sollen einige hier erwähnt werden, da es wichtig ist zu wissen, ob Mineralölprodukte für den Warmblüterorganismus überhaupt toxisch sind.

Im russischen Bericht zum IWSA-Kongreß in Stockholm 1964 wird über Versuche von L. N. Grabrilevskaja berichtet (86). Danach zeigte Kerosin bei chronischer Zufuhr mit der Nahrung bis zu Konzentrationen von 300 mg/l auch über längere Zeit hinweg keinen Einfluß auf den Organismus.
Borneff (7) führte Versuche an Mäusen durch. Oral verabfolgtes Mineralöl (Esso-Universalöl) erwies sich zwar nicht als cancerogen, doch stellten sich allgemeine Gesundheitsstörungen ein, wenn es mit Detergentien im Trinkwasser emulgiert gegeben wurde. Mineralöl im Futter ohne Detergentienzusatz war dagegen unwirksam.

Im Homburger Hygiene-Institut laufen seit einigen Jahren Versuche an Mäusen und Ratten, die in verschiedenen Gruppen zum Teil ausschliesslich Trinkwasser erhalten, das mit Benzin bzw. Heizöl gesättigt ist. Geprüft wird im Vergleich mit normal getränkten Tieren die Absterbrate, die Vermehrungsrate und die Tumorhäufigkeit (3). Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Eine allgemeine Gesundheitsschädigung, wie sie im Tierversuch - allerdings nur mit hohen Konzentrationen und durch eine Emulgierung des Öls durch Tenside - immerhin erreichbar ist, scheint deshalb bei den in unserem Trinkwasser vorkommenden Konzentrationen äußerst unwahrscheinlich (7).

Eine Gesundheitsschädigung durch das in manchen Benzinsorten enthaltene Blei ist auch kaum zu befürchten, es sei denn, daß es durch jahrelange Einwirkung zu einer Anreicherung von Blei im Boden käme. Bei einem mittleren Bleigehalt von 0,5 °/oo im Benzin und bei einer Verdünnung von verbleitem Benzin im Wasser von 1 : 1 ooo ooo müßte man am Tage 2oo Liter Wasser trinken, um die toxische Grenze von 1 mg Blei täglich zu erreichen. Allerdings fand Müller nach Anreicherung im Boden vorübergehende

Höchstwerte von o,4 mg Blei im Grundwasser (85).

Über den Fall einer allergischen Hautkrankheit, als deren Ursache das Trinken mineralölverschmutzten Wassers, das Tetraäthylblei enthielt, angenommen wurde, berichtet der schwedische Beitrag zum IWSA-Kongreß in Stockholm (86). In dem englischen Bericht (86) wird das Auftreten von Diarrhoen in einer Schule erwähnt. Man vermutete, daß sie mit dem übermäßigen Schmieren eines Pumpenaggregates in dem Brunnen, der die Schule versorgte, zusammenhingen.
Viel wichtiger ist allerdings die Frage, ob Mineralöle auch als Cancerogene wirken können, oder ob sie vielleicht sogar eine Doppelrolle spielen, dadurch, daß sie einerseits als Lösungsmittel für cancerogene Stoffe wirken, andererseits selbst aus derartigen Stoffen bestehen (9).
1963 untersuchte Borneff (6, 7) die Frage, wie sich Mineralöle als Lösungsmittel für polyzyklische Aromate im Vergleich zu Tensiden verhalten. Die Versuche ließen keinen krebsfördernden Effekt des verwendeten Schmieröls (Esso-Universalöl) erkennen. Eine primär cancerogene Wirkung war nicht feststellbar, denn das Öl, mit Tensiden im Trinkwasser emulgiert,

erzeugte bei den im Versuch verwendeten Tieren (Mäuse) keine Neubildungen. Die Kombination Schmieröl - Tensid - Benzpyren rief keine malignen Tumoren hervor. Trotz geringerer Dosis war Benzpyren wirksamer, wenn es in wäßriger Prillösung verfüttert wurde. Die Versuche zeigen also, daß durch Lösung von Cancerogenen in Mineralöl die Tumorentstehung nicht nachweisbar beeinflußt wird. Selbst wenn in Öl gelöstes Cancerogen mit Tensiden zu einer homogenen Emulsion aufbereitet wird, erreicht diese nicht den höchstmöglichen Wirkungsgrad.

Die Entstehung von Malignomen durch alleinige, konzentrierte Einwirkung von Schmieröl und verwandten Substanzen wurde bereits experimentell bestätigt . Potter und Robertson Boyce (61) konnten durch intraperitoneale Injektion plasmazelluläre Neoplasmen erzeugen, ferner können arbeitsmedizinische Erfahrungen als Beweis gelten (29, 32). Allerdings schwankt die cancerogene Wirksamkeit in Abhängigkeit vom Rohöl sowie von Art und Temperatur der Verarbeitung beträchtlich (6). Wahrscheinlich beruht diese primär cancerogene Eigenschaft der Mineralöle auf der Anwesenheit von polyzyklischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen d. h. hochsiedenden Bestandteilen. Nach Smith

u. a. (75) hat die größte Wirksamheit die Fraktion vom Kp. 42o - 55o °C; es handelt sich um mehrere wirksame Verbindungen. Fischer u. a. (17) berichteten über die Isolierung von 6- (oder 5-) Isopropyl-1,2-benzanthrazen und von Methylchrysen aus einer hochsiedenden Fraktion gekrackten Erdöls.

Es steht also fest, daß es cancerogenhaltige Mineralöle gibt. Aus diesem Grund stellte Borneff die Forderung auf, daß Trinkwasser grundsätzlich frei von Mineralölverschmutzungen sein sollte (6, 7).

Wenn man diese Forderung stellt, dann muß man auch ein Verfahren zur Verfügung haben, mit dem man auch in der Routine eine schnelle und möglichst billige quantitative Bestimmung von Mineralölverunreinigungen im Trinkwasser durchführen kann. Als solches bietet sich das von Simard u. a. (74) entwickelte Verfahren zur Bestimmung von Öl und Phenolen im Wasser mit der Infrarotphotometrie an. Dieses Verfahren ist denkbar einfach, aber durch die Kosten des dafür benötigten Infrarotsprektralphotometers noch recht teuer. Man darf aber hoffen, daß durch die Entwicklung von Geräten, die speziell für die Mineralölspurenanalyse konstruiert sind, die Kosten noch gesenkt werden können (68).

Wir wollten deshalb durch Serienuntersuchungen mit diesem Verfahren seine Eignung für die Routinebestimmung von Mineralölspuren im Wasser nachprüfen.

II. Material und Methodik

1. Material

Untersucht wurden insgesamt 191 Wasserproben, davon 16o auf tetrachlorkohlenstoffextrahierbare Stoffe und 126 auf Tenside. Die Wasserproben stammten aus dem Gebiet um Homburg und um Zweibrükken; sie wurden im Frühjahr und Herbst 1965, einige auch im Juni 1967 entnommen. Zum größten Teil sind es Trinkwasserproben aus öffentlichen und privaten Wasserversorgungsanlagen, außerdem wurden Konzentrationsbestimmungen in Quellwasser und in kleineren und größeren Bächen durchgeführt.

2. Anionenaktive Tenside

Die Bestimmungen der Tensidkonzentrationen wurden mit der zur Zeit gültigen Einheitsmethode (15) durchgeführt, die sich inzwischen als Standardverfahren durchgesetzt hat. Die Methode beruht auf einem 1955 von Longwell und Maniece (44) entwickelten Verfahren. Dabei werden nur die anionenaktiven Tenside bestimmt, die allerdings etwa 8o % der in Deutschland benutzten Detergentien ausmachen - 15 % der benutzten Tenside sind nichtionogen, 5 % sind kationenaktiv.

In anderen Ländern liegen diese Verhältnisse ähnlich (62).

Die Grundlage der Bestimmungsmethode ist die Bildung einer gefärbten Verbindung zwischen Methylenblau und dem Anion des Detergens im stöchiometrischen Verhältnis.

Ausführung :

Das zu untersuchende Wasser wird, falls dies notwendig ist, nach der Entnahme der Probe filtriert. Die ersten 1oo ml des Filtrats werden verworfen.

In einem Scheidetrichter wird ein abgemessenes Volumen der neutralisierten Probe gegeben, deren Gehalt an anionenaktiver Substanz möglichst zwischen 2o und 15o µg liegen soll. Bei geringem Gehalt an Tensiden werden 1oo ml der Probe benutzt. Bei stark verschmutztem Wasser empfiehlt sich die Anwendung eines kleineren Volumens, um Emulsionsbildungen beim Extrahieren zu vermeiden. Kommen weniger als 1oo ml zur Anwendung, so wird das an 1oo ml fehlende Volumen durch dest. Wasser ergänzt. Dieses wird als erstes in den Scheidetrichter gegeben. Dann werden nach Zufügen der Probe 1o ml alkalische Phosphat-Lösung, 5 ml neutrale Methylenblau-Lösung und 15 ml Chloroform zugesetzt.

Die Mischung wird gleichmäßig und nicht zu heftig 1 Min. geschüttelt. Die unten befindliche, klare Chloroformschicht wird in einen zweiten Scheidetrichter abgelassen, der 1oo ml dest. Wasser und 5 ml saure Methylenblaulösung enthält. Die Mischung wird, wie oben beschrieben, geschüttelt. Die gefärbte Chloroformschicht wird durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Wattefilter in einen Meßkolben von 5o ml Inhalt filtriert.

Die Extraktion in alkalischer und saurer Lösung wird je dreimal ausgeführt, wobei für die zweite und dritte Extraktion je 1o ml Chloroform angewendet werden. Die durch die gleiche Watte filtrierten und vereinigten Chloroformextrakte werden im Meßkolben mit Chloroform bis zur Marke 5o ml aufgefüllt; die hierfür notwendige Menge Chloroform wird zum Nachwaschen der Watte benutzt. Die Farbintensität wird mit dem Photometer bei 65o mμ gemessen.

Auswertung:

Aus den Werten für die Extinktion bzw. Absorption je cm Schichtdicke ergibt sich an Hand der Eichkurve unter Berücksichtigung des angewendeten Wasservolumens der Gehalt der Probe an anionenaktiven Detergentien.

Die Eichkurve erhält man durch Verwendung bekannter Volumina der Eichlösung (s. u.), die wie die Proben behandelt werden.

Angabe der Ergebnisse:

Es werden bei einem Gehalt an anionenaktiven Detergentien von 0,02 - 0,1 mg/l auf 0,01 mg/l
von 0,1 - 1,0 mg/l auf 0,05 mg/l
über 1 mg/l auf 0,1 mg/l
abgerundete Werte angegeben.

Störungen:

Sind im Wasser außer anionenaktiven auch kationenaktive Detergentien enthalten, so treten äquivalente Mengen zusammen und entziehen sich dem analytischen Nachweis mit Methylenblau. Inhaltsstoffe des Wassers können durch Bildung chloroformlöslicher Methylenblauverbindungen zu hohe oder durch Bildung von Verbindungen mit den anionenaktiven Detergentien zu niedrige Werte vortäuschen. Sulfid-Ionen können durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd-Lösung unschädlich gemacht werden. Störungen durch andere Stoffe werden durch die beschriebene Extraktion aus alkalischer und saurer Lösung weitgehend ausgeschaltet.
Wasserproben dürfen nicht durch eine Schaumschicht hindurch entnommen werden, da diese mit waschaktiven

Substanzen angereichert ist.

Die Proben sind möglichst unmittelbar nach der Entnahme zu untersuchen; andernfalls müssen sie, um biologische Zersetzungsvorgänge zu verhindern, konserviert werden. Die Wahl des Konservierungsmittels richtet sich nach der jeweiligen Beschaffenheit der Wasserprobe. Bei schwefelwasserstoffreien Wässern werden einige ml einer Sublimatlösung (1o mg $HgCl_2$ und 1 l destilliertes Wasser) zugesetzt. Bei der Verwendung von Schwefelsäure als Konservierungsmittel muß die Probe vor der Untersuchung neutralisiert werden.

Voraussetzung für einwandfreie Ergebnisse ist die sorgfältige Reinigung der benutzten Glasgeräte. Nach üblicher Reinigung werden sie zunächst mit 1o %iger alkoholischer Salzsäure und anschliessend mit Chloroform gründlich gespült.

Geräte und Chemikalien :

Scheidetrichter, Inhalt etwa 25o ml.

Meßkolben, Inhalt 1oo ml.

Phosphat-Lösung: 12,52 g $Na_2HPO_4 . 2 H_2O$ (Puffersubstanz nach Sörensen) werden in 5oo ml dest. Wasser gelöst. Die Lösung wird mit etwa 3 ml o,5 n Natriumhydroxyd-Lösung auf pH 1o eingestellt und mit dest.

Wasser zu 1 l aufgefüllt. Bei längerem Aufbewahren der Lösung muß der pH-Wert des öfteren kontrolliert und gegebenenfalls nachgestellt werden.

Methylenblau-Lösung, neutral: 0,35 g Methylenblau DAB 6 werden mit dest. Wasser zu 1 l gelöst.

Methylenblau-Lösung, sauer: 0,35 g Methylenblau DAB 6 werden in 500 ml dest. Wasser gelöst und mit 6,5 ml H_2SO_4 d = 1,84 versetzt. Die frisch angesetzten Methylenblaulösungen müssen vor Aufstellung der Eichkurve mindestens 24 Stunden stehenbleiben. Die Extinktion der Chloroformphase der Blindprobe, gemessen gegen reines Chloroform, darf den Wert von 0,015 pro 1,0 cm Schichtdicke nicht übersteigen. Bei Verwendung einer neuen Lieferung Methylenblau muß die Eichkurve erneut aufgestellt werden.

Wasserstoffsuperoxyd-Lösung, 30 Gew. % H_2O_2.

Chloroform p. a., frisch destilliert.

Standard-Lösung: Wir gewannen diese Lösung so, daß wir von einer 5 %igen TBS-Lösung der Firma Merck ausgingen und daraus eine Lösung herstellten, die 1 g/l enthielt.

Stamm-Lösung: 50 ml der Standard-Lösung (100 mg %) werden mit dest. Wasser zu 1 000 ml aufgefüllt (= 5 mg %).

Eichlösung: 50 ml der Stamm-Lösung werden mit dest. Wasser zu 1 000 ml aufgefüllt. Unsere Eichlösung enthielt dann 2,5 mg TBS/l (= 0,25 mg %).

Eichkurve:

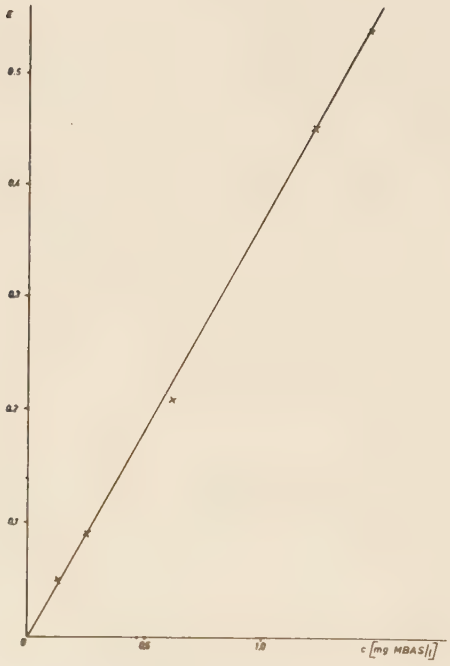

Abb. 1

In Abbildung 1 ist die Eichkurve für die Bestimmung der Tensidkonzentration nach dem oben beschriebenen Verfahren aufgezeichnet. Die Schichtdicke betrug 4o mm. Die Eichkurve läßt sich auch durch die Gleichung ausdrücken:

$$c = \frac{E}{0,36} \quad \text{(ppm)}$$

Dabei bedeutet c = Konzentration

und E = Extinktion.

3. Nachweis von Mineralölprodukten im Wasser

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wäre es wichtig, ein einfaches, billiges und auch bei geringen Mineralölkonzentrationen noch ausreichend genaues Analysenverfahren für routinemäßige Wasseruntersuchungen zur Verfügung zu haben. Leider gibt es zur Zeit noch kein Verfahren, das alle diese Ansprüche in idealer Weise erfüllen könnte.

Der einwandfreie analytische Nachweis von Mineralölspuren im Wasser wird dadurch erschwert, daß im Erdöl, dem Ausgangsmaterial der Mineralölprodukte, Vertreter der verschiedensten organischen Verbindungsklassen vorkommen. Die einzelnen Mineralölprodukte unterscheiden sich daher in chemischer und physikalischer Hinsicht stark. Hinzu kommt, daß die Methode geeignet sein muß, Konzentrationen von unter 1 mg/l zu erfassen (68). Nach Ladendorf (41) stellen alle universell anwendbaren quantitativen Bestimmungsmethoden nur Näherungsverfahren dar, die je nach ihrer Eigenart und je nach in Wasser vorliegender Konzentration und Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe mit sehr unterschiedlichen Fehlermöglichkeiten behaftet sind. Das beruht darauf, daß im Prinzip ein einwandfreier Nachweis von technischen Kohlen-

wasserstoffgemischen in Wasser weder durch chemische Reaktion noch durch ein physikalisches Meßverfahren möglich ist und auch eine Isolierung der zu bestimmenden Produkte nicht verlustlos vorgenommen werden kann.
Nach Ansicht der meisten Untersucher ist das von Simard und Mitarbeitern (74) 1951 entwickelte Verfahren zur Zeit das geeignetste (12, 16, 26, 41, 42, 63, 68).

Prinzip:

Bereits 1892 konnte Julius zeigen, daß eine Absorptionsbande im infraroten Bereich bei 3 µ typisch für Substanzen mit CH-Bindungen ist. Schon 1905 existierte die erste Spektrensammlung von Coblentz, aus der zu ersehen war,daß zwischen Molekülstruktur und Absorptionsfrequenz eine Verwandtschaft bestehen müsse (12). Bei den Mineralölprodukten, die ins Wasser gelangen, handelt es sich meistens um Rohöl (z. B. bei Pipelinebrüchen), Heizöl, Dieselöl und Benzin. Den darin enthaltenen organischen Verbindungen ist, trotz ihrer Verschiedenartigkeit in chemischer und physikalischer Hinsicht, eine Eigenschaft gemeinsam, die CH-Valenzschwingung im Infrarotspektrum. Darauf beruht das von Simard und Mitarbeitern (74) entwickelte Verfahren.

Da es nicht möglich war, die Messungen im Infrarotbereich im Wasser durchzuführen - wegen der OH-Valenzschwingung des Wassers -, extrahierten sie die Wasserproben mit Tetrachlorkohlenstoff, der in diesem Spektralbereich optisch durchlässig ist und erzielten dadurch zusätzlich eine Anreicherung von 1 : 1oo. Anschließend wurden die CH-Valenzschwingungen der im Tetrachlorkohlenstoffextrakt enthaltenen Mineralölprodukte zwischen 3,2 und 3,6 µ gemessen.

Es ergeben sich im allgemeinen 3 Extinktionsmaxima (s. Abb. 2, S. 39) und zwar bei etwa 3,38, 3,42 und 3,5o µ (74), die nach Lindgren (42) durch gesättigte Kohlenwasserstoffe hervorgerufen werden. Diese absorbieren in der Wellenlängengegend zwischen 3,38 und 3,52 µ. Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen die größte Absorption zwischen 3,23 und 3,35 µ, allerdings sind ihre Valenzschwingungen relativ schwach (74). Simard (74) schlug vor, die Maxima der Extinktion, die bei etwa 3,38, 3,42 und 3,5o µ liegen, zusammenzuaddieren; nach seiner Ansicht ergeben sich dadurch genauere Werte bei unbekannten Mineralölverunreinigungen als durch den Vergleich der Extinktion nur eines einzigen Maximums, z. B. desjenigen bei 3,42. Andere Untersucher hingegen beschränkten sich auf

die Auswertung eines einzigen Maximums (12, 72) und zwar desjenigen mit der jeweils höchsten Extinktion, ungeachtet der Wellenlänge.

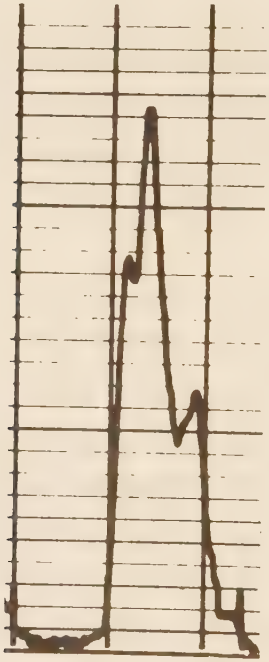

Abb. 2

Bei Heizöl liegen die höchsten Extinktionswerte bei einer Wellenlänge von etwa 3,42 µ vor. Wir stellten unsere Eichkurve auf diese Wellenlänge ein.
Da man meist nicht weiß, aus welchen Komponenten sich das Mineralöl in dem zu untersuchenden verunreinigten

Wasser zusammensetzt, schlug schon Simard (74) vor, für das Aufstellen der Eichkurve eine Standardmischung aus 37,5 % Isooctan, 37,5 % Hexadekan und 25 % Benzol zu benutzen. Nach unserer Ansicht bringt eine solche Standardmischung keine Vorteile, und wir benützen deshalb zur Eichung reines Mineralöl, und zwar Heizöl Shell-El.

Ausführung:

Die Wasserproben wurden in sauber gespülten, mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigten, viereckigen Wasserflaschen mit dichtem Verschluß (Glasschliff) entnommen. Die Flaschen müssen einen Inhalt von etwa 1,5 l haben, weil in ihnen die Extraktion durchgeführt wird. Das ist wichtig, da bei den geringen Ölkonzentrationen häufig ein Ölfilm an der Glaswand hängenbleibt (16, 74).

Ist das Wasser sehr verschmutzt, dann muß es vor der Extraktion filtriert werden, da sich sonst feste Emulsionen bilden.

Von der Wasserprobe wird mit einem Meßzylinder 1 l abgemessen und wieder in die Flasche zurückgegeben. Dazu gibt man 25 ml Tetrachlorkohlenstoff und mischt anschließend mit einem hochtourigen Rührwerk etwa 3o sec

lang. Sawyer (72) hatte vorgeschlagen 2,5 l Wasser mit 5o ml Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren. Fastabend (16) nimmt 1 l Wasser und extrahiert mit 5o ml Tetrachlorkohlenstoff. Nach unserer Ansicht ist es für Routineuntersuchungen besser, die Wassermenge auf 1 ooo ml zu begrenzen. Zur Extraktion nehmen wir, im Gegensatz zu Fastabend (16) nur 25 ml Tetrachlorkohlenstoff, da dadurch die Ölkonzentrationen bei der Messung höher liegen. Außerdem ist die Tetrachlorkohlenstoffmenge ausreichend, um auch 5o mm-Küvetten füllen zu können, wozu man etwa 15 ml braucht.

Nach der Extraktion wartet man, bis sich eine ausreichende Menge von Tetrachlorkohlenstoff am Boden der Flasche abgesetzt hat. Dann schüttet man den Inhalt der Flasche in einen Scheidetrichter, der etwa 1 ooo ml faßt und läßt den Tetrachlorkohlenstoff in einen 5o ml-Kolben, der anschliessend durch einen Glasstopfen verschlossen wird, ablaufen. Um zu verhindern, daß Wassertropfen aus dem Scheidetrichter in diesen Kolben gelangen, läßt man den Tetrachlorkohlenstoff über ein kleines Papierfilter laufen. Haben sich feste Emulsionen bei der Extraktion gebildet, gibt man in das Filter einige Gramm Natriumsulfat (s. u.). Der so gewonnene Tetrachlor-

kohlenstoffextrakt wird dann anschließend im IR-Spektralphotometer im Wellenlängenbereich von 3,2 bis 3,6 µ photometriert. Die Messung erfolgt je nach Konzentration in einer 5, 1o oder 5o mm-Infrasilküvette. Diese Küvetten bestehen aus einem nach einem besonderen Verfahren hergestellten Quarzmaterial, das bis 4 µ optisch durchlässig ist. Im Gegensatz zu Simard (74) kompensiert Sawyer (72) das Lösungsmittel, indem er in einem Zweistrahlinfrarotgerät eine Differenzmessung durchführt. Die Küvette im Vergleichsstrahl enthält dabei reinen Tetrachlorkohlenstoff, wobei man darauf achten muß, daß er aus derselben Charge stammt, wie der zur Extraktion benutzte.

Auswertung:

Zur Auswertung der Extinktionsmessungen werden Eichkurven hergestellt, in denen die Extinktion über der Konzentration aufgetragen wird. Die Konzentration einer unbekannten Wasserprobe kann dann unmittelbar aus der Eichkurve abgelesen werden.

Störungen:

Zu hohe Werte können sich ergeben, wenn außer Mineralöl noch andere unpolare organische Verbindungen, wie

z. B. tierische oder pflanzliche Öle, Fettsäurenseifen usw., im Wasser enthalten sind.
Als erste schlugen deshalb schon Ludzack und Whitfield (45) 1956 die zusätzliche Anwendung der Säulenchromatographie zur Auftrennung der verschiedenen Komponenten vor. Vervollkommnet wurde diese Methode u. a. durch Lindgren (42), der vor der Messung im Infrarotgerät eine Abtrennung dieser störenden Bestandteile mit einer Aluminiumoxydsäule vorschlug. Allerdings wird dadurch das Verfahren umständlicher. Wir haben deshalb bewußt auf diese Möglichkeit verzichtet.

Geräte und Chemikalien:

Viereckige Wasserflaschen mit Glasschliffstopfen, etwa 1 5oo ml Inhalt.
Meßzylinder, Inhalt 1 ooo ml.
Rührwerk, etwa 2 5oo Upm.
Kolben mit Glasschliffstopfen, Inhalt ca. 5o ml.
Papierfilter. Diese sind vor der Benutzung auf ihren Gehalt an organischen Verbindungen zu prüfen. Bei normalen Filtern fanden wir Paraffine, wie wir mit der Dünnschichtchromatographie nach Krieger (4o) nachweisen konnten. Wie wir feststellten, kann durch die

Verwendung eines solchen Filters bei der Bestimmung der Mineralölverunreinigung nach der oben angegebenen Methode ein Gehalt von etwa 0,1 mg/l vorgetäuscht werden. Wir benutzten deshalb mit Tetrachlorkohlenstoff extrahierte Filter. Man kann auch fettfreie Filter beziehen, z. B. von der Firma Macherey, Nagel & Co. - Düren.

Tetrachlorkohlenstoff: Da die Verwendung von "optisch reinem" Tetrachlorkohlenstoff zu unwirtschaftlich ist, verwenden wir Tetrachlorkohlenstoff "reinst" in 40 kg-Känistern. Die einzelnen CCl_4-Lieferungen schwanken stark in Bezug auf ihre Durchlässigkeit zwischen 3,2 und 3,6 μ. Die Durchlässigkeit des zu verwendenden CCl_4 soll nicht unter 80 % liegen. Falls der angelieferte Tetrachlorkohlenstoff diese Bedingungen noch nicht erfüllt, destillieren wir ihn ganz langsam über eine 40 cm lange Widmerkolonne. Die Verunreinigungen gehen mit dem Vorlauf weg, durch laufende Kontrolle des Destillats stellt man fest, wann der übergehende CCl_4 die erforderliche Durchlässigkeit erreicht (68).

Natriumsulfat: Na_2SO_4 p. a. enthält extrahierbare organische Substanzen (68). Deshalb extrahieren wir das Na_2SO_4 mit CCl_4 8 Std. lang im Soxleth. Nach dem

Verdampfen des CCl_4 ist es zweckmässig, das Na_2SO_4 zu glühen.

Küvetten: Wir verwenden Küvetten aus Infrasil mit 5, 1o, und 5o mm Schichttiefe. Für hohe Genauigkeitsforderungen kann man ausgemessene Küvettenpaare gleicher spektraler Durchlässigkeit beziehen.

Eichkurven:

Die Abbildungen 3 und 4 (S.47) zeigen die Eichkurven, die zur Bestimmung der Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen aufgestellt wurden. Die Schichtdicke betrug 5o mm (Abb. 3) bzw. 1o mm (Abb. 4). Als Eichsubstanz verwendeten wir Heizöl Shell-El (s. o.).

Die Eichkurven lassen sich auch durch folgende Gleichungen ausdrücken.

1. Schichtdicke 5o mm (Abb. 3)

$$C_1 = \frac{E - 0{,}012}{0{,}127} \quad (CCl_4 - \text{extr. Subst./1oo ml } CCl_4)$$

$$C_2 = \frac{C_1}{2};$$

$$C_2 = \frac{E - 0{,}012}{0{,}508} \quad (\text{mg } CCl_4 - \text{extr. Subst. 1 Wasser})$$

2. Schichtdicke 1o mm (Abb. 4)

$$C_1 = \frac{E}{o,o24} \text{ (mg } CCl_4 \text{ - extr. Subst./1oo ml } CCl_4)$$

$$C_2 = \frac{C_1}{4} ;$$

$$C_2 = \frac{E}{o,o96} \text{ (mg } CCl_4 \text{ - extr. Subst./l Wasser)}$$

C_1 = Konz. in mg/1oo ml CCl_4

C_2 = Konz. in mg/l Wasser

E = Extinktion

Daß die Eichkurve bei einer Schichtdicke von 5o mm nicht durch den Nullpunkt geht, kann nach R. G. Withe (81) folgende Ursachen haben:

1. Die Küvetten stimmen nicht überein.
2. Die Kompensation der bei der Absorption auftretenden Streuung ist unvollständig.
3. Das Spektrometer ist nicht gut justiert.

Tab. 4

III. Ergebnisse eigener Untersuchungen

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind in der Tabelle 1 (Seite 53 - 67) aufgezeichnet. Darin ist die Entnahmestelle, der Tag der Entnahme, die Art der Wasserprobe, wobei ö. T. öffentliche Trinkwasserversorgung, e. W. eigene Wasserversorgungsanlage, Q. Quellen und Laufbrunnen und O. Oberflächenwasser aus Bächen und Teichen bedeuten, die Tensidkonzentration und die Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen angegeben. Die Angabe der Resultate erfolgte bei den Tensiden nach der Vorschrift des Deutschen Einheitsverfahrens H 23 (15) in mg MBAS/l (MBAS = methylenblauaktive Substanz). Wurden 2 Bestimmungen von derselben Probe durchgeführt, dann sind die beiden nicht abgerundeten Ergebnisse und zusätzlich der abgerundete Mittelwert angegeben. Bei der Bestimmung der Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen wurde die Durchlässigkeit des Tetrachlorkohlenstoffextrakts angegeben. Wurde die Bestimmung doppelt ausgeführt, ist die Durchlässigkeit des 1. und 2. Extraktes angegeben. Die Angabe der Resultate erfolgte bei Konzentrationen von o,o5 bis 1,o mg/l auf o,o1 mg/l genau; bei Konzentrationen über 1,o mg erfolgte die Angabe auf o,1 mg genau.

Konzentrationen zwischen o und o,o4 mg/l wurden als o mg/l angegeben.

Insgesamt wurden 126 Wasserproben auf ihren Gehalt an anionenaktiven Tensiden untersucht. Von diesen 126 Wasserproben stammten 51 aus öffentlichen und 29 aus privaten Wasserversorgungsanlagen, 15 aus Quellen und Laufbrunnen, 31 Proben enthielten Wasser aus Bächen und Teichen.

Die Tensidkonzentration in den 51 Proben aus öffentlichen Trinkwasserversorgungsanlagen schwankten zwischen o und o,o4 mg MBAS/l. Die durchschnittliche Konzentration betrug o,o16 mg MBAS/l. Sechsundzwanzigmal enthielt das Wasser o,o1 oder weniger mg MBAS/l. Bei den 29 Trinkwasserproben aus privaten Wassergewinnungsanlagen lag der Tensidgehalt etwa auf gleicher Höhe. Die maximale Konzentration betrug auch hier o,o4 mg MBAS/l, die minimale o mg/l. Die durchschnittliche Konzentration ergab o,o1o mg/l. Einundzwanzigmal lag der Tensidgehalt bei o,o1 mg/l oder darunter. Aus Quellen und Laufbrunnen wurden 15 Wasserproben auf ihre Tensidkonzentration untersucht. Die Werte lagen zwischen o und o,o7 mg MBAS/l. Die durchschnittliche Konzentration betrug o,o21 mg MBAS/l. Achtmal fanden wir eine Konzentration von o,o1 oder weniger mg MBAS/l.

Im Oberflächenwasser aus Bächen - zum größten Teil Vorflutern - und Teichen kamen Tensidkonzentrationen zwischen o,o2 und o,65 mg MBAS/l vor. Der in Tabelle 1, Probe Nr. 1o1 angegebene Wert von o,8 mg MBAS/l wurde nicht mitgerechnet, da es sich um Wasser aus einem Abwassergraben handelte. Der durchschnittliche Gehalt an anionenaktiven Tensiden lag bei o,13 mg/l.

Auf ihren Gehalt an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen wurden insgesamt 16o Wasserproben untersucht, darunter auch 9 Proben, die anläßlich eines Ölunfalls entnommen wurden. Diese werden später besprochen. Von den verbleibenden 151 Wasserproben stammten 68 aus öffentlichen und 37 aus privaten Wasserversorgungsanlagen, 17 aus Quellen und Laufbrunnen und 28 aus Bächen, die zum größten Teil als Vorfluter dienen, und aus Teichen.

Von den 68 Trinkwasserproben aus öffentlichen Wasserversorgungsanlagen enthielten nur 1o meßbare Konzentrationen an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen. Der höchste Wert lag bei o,2o mg/l, die durchschnittliche Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen betrug o,o14 mg/l. Von den 37 Trinkwasserproben aus privaten Wasserversor-

gungsanlagen enthielten 4 meßbare Konzentrationen an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen. Der Maximalwert betrug o,13 mg/l, die mittlere Konzentration aller 37 Proben ergab einen Gehalt von etwa o,oo8 mg tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen pro Liter Wasser.
Bei den 17 Wasserproben aus Quellen und Laufbrunnen fand sich in keiner einzigen eine meßbare Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen.

Im Wasser aus Bächen und Teichen fanden sich Konzentrationen zwischen o und 1,o mg tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen pro Liter Wasser. Die mittlere Konzentration aus allen 29 Proben betrug etwa o,15 mg/l. In 9 Proben waren keine meßbaren Konzentrationen vorhanden.
Anlässlich eines Ölunfalls bot sich die Möglichkeit, das Verfahren auf seine Eignung bei solchen Vorfällen zu überprüfen. Der Unfall ereignete sich am 4.1o.1965 in einem Tanklager im Landkreis Zweibrücken. Eine größere Menge Flugzeugtreibstoff (Mogas) was ausgelaufen und teilweise in einen Vorfluter gelangt. Dadurch wurde die Wasserversorgung einiger Einzelgehöfte und Dörfer bedroht (Einzelheiten siehe bei Rübelt (69)).

So betrug z. B. die Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen im Trinkwasser eines nahegelegenen Gehöftes mit eigener Wasserversorgung 2,3 mg/l (siehe Tabelle 2). Bei diesem Fall zeigte es sich allerdings, daß es für exakte Konzentrationsbestimmungen wichtig ist, die Eichkurve mit dem Mineralölprodukt aufzustellen, das das Wasser verunreinigt hat. Da in dem hier zitierten Fall kein Heizöl, sondern ein Flugzeugtreibstoff das Wasser verschmutzt hatte, ergaben sich, wenn man die mit Heizöl gewonnenen Eichkurven zur Konzentrationsbestimmung benutzte, zu niedrige Werte (siehe Tabelle 2).

Tabelle 1

Nr.	entnommen am:	Entnahmestelle	Wasser aus:	Tensidkonz. in mg MBAS/l			Konz. an CCl_4-extr. Stoffen D in %		
				1.	2.	abger. M.-W.	1.	2.	mg/l
1	29.3.65	Wasserwerk Birkhausen Tiefbrunnen Nr. 1	ö.T.			0,03			
2	"	Wasserwerk Birkhausen Tiefbrunnen Nr. 2	"			0,02			
3	"	Wasserwerk Birkhausen Tiefbrunnen Nr. 3	"			0,02			
4	"	Wasserwerk Birkhausen Tiefbrunnen Nr. 4	"			0,01			
5	"	Wasserwerk Birkhausen Tiefbrunnen Nr. 5	"			0,02			
6	"	Galgenberg-Behälter	"			0,01			
7	"	Burrbergbehälter	"			0,01			
8	"	Leitungswasser a.Zweibr.Ixheimer Str.	"			0,04			
9	"	Leitungswasser a.Zweibr. Friedr-Ebert-Str.	"			0,02			

10	30.3.65	Leitungswasser a. Homb. Physiol. Institut II	ö.T.				0,0				
11	31.3.65	Leitungswasser a. Homb. Hygiene-Institut	"				0,0				
12	1.4.65	Leitungswasser a.Zweib. August-Bebel-Str.	"				0,0				
13	"	Dibeliushof b. Zweibr. Wasser a.d. Leitungsnetz d. amerik. Garnison,die ü. eigene Tiefbr. verfügt	"				0,02				
14	"	Bautzenbach	O.				0,03				
15	"	Friedrichsruhe b. Zweibr.	e.W.				0,0				
16	"	Leitungswasser a.Zweib. Stadteil Ernstweiler	ö.T.				0,01				
17	"	Leitungswasser a.Zweib. Eitersberg	"				0,0				
18	"	Leitungswasser a.Zweibr Wolfangelstr.	"				0,0				
19	"	Hornbach b. Zweibr.	O.				0,2o				
20	"	Obere Waldquelle bei Schwarzenbach	Q.				0,07				

21	1.4.65	Untere Waldquelle bei Schwarzenbach	Q.	0,07		
22	"	Altheim	ö.T.	0,0	95	0,0
23	6.4.65	Eichendorf	e.W.	0,0	84	0,13
24	"	Hengstbacher Mühle	"	0,0	90	0,06
25	"	Hengstbach	O.	0,10	85	0,13
26	"	Hengstbach	ö.T.	0,0	97	0,0
27	"	Mittelbach	"	0,0	99	0,0
28	"	Hühnerfarm Flickinger b. Zweibrücken	e.W.	0,0	100	0,0
29	"	Altersheim Birkhausen	"	0,0	100	0,0
30	"	Bickenalb	O.	0,05	92	0,05
31	"	Waldhaus Birkhausen	e.W.	0,0	98	0,0
32	8.4.65	Drualb b. Hornbach (Schaumbildung unterhalb eines Wehres)	O.	0,25	60,5	0,41
33	"	Kleiner Bach, d. durch einen Fischteich bei Hornbach fließt	"	0,05	81,5	0,17

34	8.4.65	Hornbach kurz v. d. Stadt Hornbach	O.			0,04	91	0,06
35	"	Brenschelbach	ö.T.			0,01	87	0,10
36	"	Buschelbach	O.			0,09	81	0,16
37	"	Bahnhof Brenschelbach	ö.T.			0,01	88,5	0,08
38	"	Hornbach	"			0,02	99	0,0
39	"	Althornbach	"			0,02	100	0,0
40	"	Rimschweiler	"			0,03	100	0,0
41	"	Quelle am Zigeunerlager zw. Zweibr. u. Mittelbach	Q.			0,03	100	0,0
42	12.4.65	Mühltaler Hof	"			0,0		
43	"	1. Quelle am Teich unterhalb d. Mühltaler Hofes	"			0,0		
44	"	2. Quelle am Teich unterhalb d. Mühltaler Hofes	"			0,0		
45	"	Stützhof (130 m tiefer Brunnen)	e.W.			0,0	100	0,0

46	12.4.65	Offweiler Hof	e.W.	0,0	98	0,0
47	"	Bach v. Offweiler Hof herkommend	O.	0,02	71	0,27
48	"	Bach v. Heidinger Hof herkommend (leichte Schaumbildung)	"	0,20	83	0,14
49	"	Heckenaschbacher Hof	e.W.	0,0	97	0,0
50	"	Heckenaschbach	O.	0,05	81	0,17
51	"	Heidelbinger Hof	e.W.	0,0	100	0,0
52	14.4.65	Fasaneriebach	O.	0,04	97	0,0
53	"	linke Quelle a.d.Fasanerie	Q.	0,02	98	0,0
54	"	rechte Quelle an der Fasanerie	"	0,01	97	0,0
55	"	Truppacher Hof	e.W.	0,01	100	0,0
56	"	Kirschbacher Hof	"	0,02	100	0,0
57	"	Kirschbacher Mühle	"	0,03	99	0,0
58	"	Felsalb b.d. Kirschbacher Mühle	O.	0,65	30,5	1,0
59	"	Dietrichingen	ö.T.	0,03	98	0,0

60	14.4.65	Mauschbach	Ö.T.		0,03	96	0,0
61	"	Unterbeiwalder Hof	e.W.		0,03	91	0,06
62	21.4.65	Freudenberger Hof	"		0,01	92	0,05
63	"	Tierheim b. Zweibr.	"		0,0	96	0,0
64	"	Hausbrunnen eines Anwesens im Ernstweiler Ta	"		0,0	100	0,0
65	"	Rothenberger Hof	"		0,01	97	0,0
66	"	Deileister Hof	"		0,01	98	0,0
67	"	Schangenhof	"		0,01	100	0,0
68	"	Aussiedlerhof i.d.Nähe d. Schangenhofs	"		0,02	100	0,0
69	"	Kleiner Bach, der in den Bautzenbach mündet	O.		0,05	99	0,0
70	"	Weiher b. Deileister Hof	"		0,05		
71	"	Pumpe b. einem Haus a. d. Ernstweiler Str.	e.W.		0,04		
72	22.4.65	Tschifflick Nr. 1	"		0,0	100	0,0
73	"	Tschifflick (Haus a.d. Str. n. Contwig)	"		0,01	100	0,0

74	22.4.65	Haus i. Oberauerbach (Landstuhler Str. 5)	ö.T			0,01	100		0,0
75	"	Bach aus dem Liebestälchen	O.			0,25	88		0,09
76_1	"	Kleiner Bach zwischen Oberauerbach u.Niederhausen	"			0,09	91		0,06
76_2	"	Kleiner Bach kurz vor Niederhausen	"			0,04	98		0,0
77	"	Dorfbrunnen i. Niederhausen	Q.			0,03	96		0,0
78	"	Privatbrunnen i. Niederhausen	e.W.			0,04	100		0,0
79	27.4.65	Mörsbach	ö.T.	0,0	0,0	0,0	98	97	0,0
80	"	Käshofen	"	0,017	0,017	0,02	97,5		0,0
81	"	Rosenkopf	"	0,042	0,047	0,04	100		0,0
82	"	Martinshöhe	"	0,028	0,022	0,03	96		0,0
83	"	Knopp	"	0,011	0,011	0,01	99		0,0
84	"	Kleiner Bach a.d. Str. Homburg-Käshofen	O.	0,178	0,167	0,20	81	79	0,17

85	29.4.65	Quelle im Lambsbachtal	Q.				99	97	0,0
86	"	Schwanenweiherquelle	"				99	99	0,0
87	"	Herzog-Carl-August-Quelle	"				97	95	0,0
88	"	Mönchsquelle	"				97	99	0,0
89	4.1o.65	Wattweiler	ö.T.	0,0	0,0	0,0			
90	"	Wattweiler,Laufbrunnen	Q.	0,014	0,011	0,01			
91	"	Bach im Wattweiler Tal	O.	0,150	0,134	0,15			
92	"	Webenheim	ö.T.	0,014	0,022	0,02			
93	"	Panzergraben b. Webenheim	O.	0,064	0,061	0,06			
94	5.1o.65	Dietrichingen	ö.T.	0,028	0,025	0,03	74,5		0,23
95	"	Mauschbach	"	0,022	0,022	0,02	59		0,43
96	"	Hornbach	"	0,022	0,019	0,02	18,5		1,4
97	"	Kirschbacher Hof	e.W.	0,025	0,028	0,03	51,5		0,55
98	"	Brunnen i. Tanklager b. d. Kirschbacher Mühle	"	0,0	0,006	0,0	76		0,22
99	"	Bach b. Unterbeiwalder Hof	O.			0,15	63,6	65,8	0,35

100	5.10.65	Kirschbacher Mühle	e.W.			0,03	14,5		1,6
101	"	Graben im Tanklager	O.			0,6	52,5	53,5	0,52
102	"	Hornbach unterhalb des Wehrs	"			0,4	51		0,56
103	11.10.65	Wiesbach (i.Nieder-auerbach)	"			0,04	86	88	0,1
104	"	Contwig	ö.T.	0,011	0,014	0,01	98	97	0,0
105	"	Brunnen in einem Seitental b. Contwig	Q.	0,008	0,0	0,0	96	93,5	0,0
106	"	Fischweiher i. einem Seitental b.Contwig	O.			0,10	77	78	0,2
107	"	Stambach	ö.T.	0,006	0,0	0,0	98	99	0,0
108	"	Falkenbusch	"	0,003	0,008	0,01	99	96	0,0
109	13.10.65	Schwarzbach in Einöd	O.	0,244	0,244	0,25	57,5	64	0,4
110	"	Mimbach	ö.T.	0,006	0,011	0,01	90	90	0,06
111	"	Kleiner Bach b.Mimbach	O.	0,078	0,069	0,07	90	96	0,0
112	"	Breitfurt	ö.T.	0,011	0,014	0,01	96	97	0,0
113	"	Laufbrunnen i.Bliesdal-heim	Q.	0,030	0,025	0,03	99	97	0,0

114	13.1o.65	Bliesdalheim	ö.T.	0,025	0,028	0,03	97	96	0,0
115	"	Herbitzheim	"	0,017	0,030	0,02	98	96	0,0
116	"	Gersheim	"			0,03	98	99	0,0
117	"	Kirschbacher Hof	e.W.				97	97	0,0
118	"	Kirschbacher Mühle	"				95	96	0,0
119	"	Dietrichingen	ö.T.				99	99	0,0
12o	"	Mauschbach	"				98	98	0,0
121	"	Hornbach	"				98	97	0,0
122	"	Althornbach-Rimschweiler	"			0,04	97	98	0,0
123	16.1o.65	Bickenaschbacher Mühle	e.W.			0	97	96	0,0
124	"	Bach b. Peppenkum	O.			0,25	90	90,5	0,07
125	"	Peppenkum	ö.T.			0,01	100	97	0,0
126	"	Medelsheim	"			0,01	98,5	96,5	0,0
127	"	Laufbrunnen i.Medelsh.	Q.			0,01	100	100	0,0
128	"	Teich b. Gersheim	O.			0,06	98	96	0,0
129	"	Zufluß zum Teich bei Gersheim	"			0,04	99	98	0,0

130	16.10.65	Reinheim	ö.T.		0,01	99	100	0,0
131	"	Laufbrunnen i.Reinheim	Q.		0,03	100	100	0,0
132	"	Habkirchen	ö.T.		0,03	100	100	0,0
133	"	Bebelsheim	"		0,03	100	100	0,0
134	"	Laufbr. i.Bebelsheim	Q.		0,03	99	100	0,0
135	20.10.65	Altersheim Birkhausen	e.W.			100	100	0,0
136	"	Flickinger (Hühnerfarm)	"			100	100	0,0
137	"	Mittelbach	ö.T.			100	100	0,0
138	"	Hengstbach	"			100	100	0,0
139	"	Hengstbacher Mühle	e.W.			100	100	0,0
140	"	Eichenhof	"			99	100	0,0
141	"	Altheim	ö.T.			100	100	0,0
142	"	Oberauerbach	"			67	81	0,2
143	"	Bach i. Oberauerbach, a.d. Liebestälchen kommend	O.			72		0,25
144	"	1. Bach zwischen Oberauerbach u.Niederhausen (Raststelle)	"			98	96	0,0

145	20.10.65	2. Bach zwischen Oberauerbach u.Niederhausen	O.	99	97	0,0
146	"	Niederhausen,Laufbrunnen	Q.	100	100	0,0
147	22.2o.65	Rothenburger Hof	e.W.	100	96	0,0
148	"	Deileister Hof	"	100	100	0,0
149	"	Schangenhof	"	100	100	0,0
150	"	Aussiedlerhof (b.147)	"	100	100	0,0
151	"	Teich b.Deileister Hof	O.	98	98	0,0
152	"	Kleiner Bach i.Ernstweiler Tal	O.	90	86	0,1
153	"	Dibeliushof,Wasser von d. amerik.Garnison in Zweibrücken	ö.T.	100	97	0,0
154	"	Friedrichsruhe	e.W.	100	99	0,0
155	"	Haus Nr. 93 i.Ernstweiler Tal	"	97	98	0,0
156	25.1o.65	Wattweiler	ö.T.	99	100	0,0
157	"	Entwässerungsgraben zw Einöd u. Webenheim	O.	94	95	0,25
158	"	Bierbach	ö.T.	100	100	0,0

159	25.1o.65	Zweibrücken,Friedrich-Ebert-Str. 3o	ö.T.			100	99	0,0
160	"	Zweibrücken,Ixheimer Str.	"			100	100	0,0
161	"	Zweibrücken,Scheiderbergstr.	"			100	100	0,0
162	"	Zweibrücken,Eitersberg	"			96	100	0,0
163	"	Zweibrücken,August-Bebel-Str.	"			100	100	0,0
164	"	Zweibrücken,Dorfbrunnen in Einöd	"			100	100	0,0
165	"	Homburg,Wasserlabor	"			100	99	0,0
166	2. 5.67	Einöd,Gartenstrasse	"			83		0,14
167	"	Einöd, Neubau	"			81		0,15
16o	14. 6.67	Einöd, Wasserwerk	"			84,5		0,12
169	18. 6.67	Einöd, Dorfbrunnen	Q.			95	95	0,0
170	"	Einöd, Hauptstr. 54 Leitung 1942	ö.T.			95	97	0,0

171	18. 6.67	Einöd,Hauptstr. 43; Neubau im Nov. 1966 bezogen	ö.T.			96	96	0,0
172	"	Einöd,Kandelgrund 22; Altbau, aber Wasserleitung vor 4 Wochen neu installiert	"			97	100	0,0
173	"	Einöd,Kandelgrund 5; Altbau 1936	"			98	97	0,0
174	"	Einöd,Im Wieschen 18; Haus 10 Jahre alt	"			95	97	0,0
175	"	Einöd, Schlangenhöhlenpfad 8; seit 15. Juni 1966 bewohnt	"			100	100	0,0
176	"	Einöd, Schlangenhöhlenpfad 9; seit Juli 1966 bewohnt	"			96	97	0,0
177	"	Einöd, Schlangenhöhlenpfad 2o; bewohnt seit 15. Juni 1965	"			99	98	0,0
178	"	Einöd, Am Sportplatz 1; seit Jan. 1964 bewohnt	"			99	99	0,0
179	"	Einöd, Gartenstr. 24;s. April 1964 bewohnt	"			97		0,0

180	18. 6.67	Einöd, Gartenstr.9;seit Nov.1965bewohnt, aber vor 1 Woche ein Stück Wasserleitung neu eingesetzt	ö.T.			97	91	0; 0,06
181	4. 7.67	Wasserwerk Birkhausen, Tiefbrunnen Nr. 3	"			96		0,0
182	"	Wasserwerk Birkhausen, Tiefbrunnen Nr. 4	"			98	90	0; 0,07
183	"	Wasserwerk Birkhausen, Tiefbrunnen Nr. 2	"			99	89	0; 0,06
184	"	Wasserwerk Birkhausen, Tiefbrunnen Nr. 1	"			100	96	0,0
185	"	Wasserwerk,Birkhausen, Tiefbrunnen Nr. 5	"			100	98	0,0
186	"	Wasserwerk Birkhausen, Tiefbrunnen Nr. 6	"			100	100	0,0
187	5. 7.67	1. Quelle b. d. Fasanerie (Zweibrücken)	Q.			98	99	0,0
188	"	2. Quelle b. d. Fasanerie (Zweibrücken)	"			100	100	0,0
189	"	Mühltaler Hof	e.W.			100	100	0,0
190	"	Zweibr.,Wolfgangstr.	ö.T.			100	100	0,0

Tabelle 2

Nr.	Entnahmestelle	Wasser aus:	Konz. an CCl_4-extr. Stoffen m. Heizöl als Vergl.-subst.	Konz. an CCl_4-extr. Stoffen m. Flugzeugbenzin-Mogas als V.-s.	Fehler in %, wenn Heizöl als Vergleichs-substanz dient
1	Dietrichingen	ö.T.	0,23 mg/l	0,30 mg/l	- 23
2	Mauschbach	"	0,43 "	0,59 "	- 27
3	Hornbach	"	1,4 "	2,0 "	- 30
4	Kirschbacher Hof	e.W.	0,55 "	0,76 "	- 28
5	Brunnen im Tanklager	"	0,22 "	0,28 "	- 21
6	Bach beim Unterbeiwalder Hof	O.	0,35 "	0,47 "	- 26
7	Kirschbacher Mühle	e.W.	1,6 "	2,3 "	- 30
8	Graben am Tanklager	O.	0,52 "	0,72 "	- 28
9	Hornbach unterhalb des Wehrs	O.	0,56 "	0,78 "	- 28

IV. Diskussion der Ergebnisse

1. Tenside

Es war das Ziel der Untersuchungen, festzustellen wie hoch die Tensidkonzentrationen in Grund- und Oberflächenwasser nach der Einführung der neuen, biologisch besser abbaubaren Detergentien liegen, und ob ein Erfolg des im Jahre 1964 in Kraft getretenen "Detergentiengesetzes" feststellbar ist.

Der Gehalt an MBAS in Oberflächenwasser betrug vor der Einführung der neuen Tenside in Deutschland meistens unter 1,o mg/l (18, 31, 38, 76, 87). Ähnliche Ergebnisse liegen aus Amerika (18, 59) vor, während in England (18) die Werte etwas höher liegen. Im Rhein bei Düsseldorf fanden sich in den Jahren 1958 bis 1962 mittlere Konzentrationen von o,11 bis o,3o mg MBAS/l. Höhere Konzentrationen von o,4o bis o,5o mg MBAS/l fanden sich im Rhein unterhalb der Mainmündung (18).

Huber (31) fand Konzentrationen von mehr als o,6 mg/l im Lech bei Augsburg, im Main bei Würzburg, in der Saale bei Hof und in der Regitz bei Erlangen.

Untersuchungen an kleineren Bächen liegen nicht vor. Insofern können die von uns gewonnenen Werte nicht ohne weiteres mit anderen Werten aus der Literatur verglichen werden.
Die durchschnittliche Konzentration in Oberflächenwasser betrug bei den vorliegenden Untersuchungen o,13 mg MBAS/l. Der höchste Wert betrug o,65 mg MBAS/l. Er wurde in der Felsalb, einem kleinen, auch stark mit tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen belasteten Vorfluter festgestellt (Tab. 1 Nr. 58). Die niedrigste Konzentration lag bei o,o2 mg/l (Tab. 1 Nr. 47).

Die Zahlen, die vor der Einführung der neuen Tenside in der Literatur über Tensidkonzentrationen im Trinkwasser mitgeteilt wurden, sind sehr unterschiedlich. Die in Deutschland gemachten Angaben bezogen sich hauptsächlich auf Trinkwasser, das aus Oberflächenwasser aufbereitet worden war. In derartigem Trinkwasser konnte die Tensidkonzentration 1,o mg MBAS/l (1) erreichen, in der Regel lag sie allerdings unter o,35 mg/l (84). Werte über 1 mg/l wurden nur ganz vereinzelt erreicht (1, 67, 83). In England fand man in Trinkwasser, das aus Oberflächenwasser angereichert worden war, meist Werte unter o,5 mg/l (79).

1961 wurde in den USA eine Untersuchung der AASGP (= Association of American Soap and Glycerine Producers) veröffentlicht (37); danach betrugen die mittleren Tensidkonzentrationen im Trinkwasser von 32 Städten der USA, in denen rund 1/8 der Bevölkerung lebt, im Sommer o,o34 mg/l, im Winter o,o24 mg/l und im Frühling o,o15 mg/l. Die Bestimmungen wurden mit der Methylenblaumethode durchgeführt. Der Maximalwert betrug o,14 mg/l, das Minimum o,oo mg/l. 43 % aller Wasserproben enthielten Konzentrationen von o,o1 mg ABS/l oder weniger (ABS = Alkylenbenzolsulfonat). In privaten Quellen dagegen wird nach Oliver (59) häufig ABS in Konzentrationen bis zu mehreren mg/l gefunden. Ähnliche Ergebnisse teilten Deluty (14) und Oehler (57) mit.

Nichols und Koepp (53) fanden dagegen in privaten Quellen in 67,9 % der untersuchten Wasserproben - sie überprüften insgesamt 2 167 private Wasserversorgungen - keine nachweisbare Tensidkonzentrationen. Allerdings arbeiteten sie mit einem sehr stark vereinfachten Methylenblauverfahren, so daß ihre Ergebnisse schlecht mit denen anderer Autoren vergleichbar sind.

Im Grundwasser fanden wir eine mittlere Konzentra-

tion von o,o15 mg MBAS/l aus 95 Wasserproben. Im Trinkwasser aus öffentlichen Wasserversorgungsanlagen betrug die mittlere Konzentration o,o16 mg/l, im Trinkwasser aus privaten Wasserversorgungsanlagen o,o1 mg/l und im Wasser aus Quellen und Laufbrunnen o,o21 mg/l. Die Werte schwankten zwischen o und o,o7 mg MBAS/l. Dieser höchste Wert wurde in 2 nahe beieinanderliegenden Waldquellen gefunden, die wahrscheinlich durch spielende Kinder verunreinigt worden waren, denn in ihrer unmittelbaren Nähe befand sich ein Waschmittelkarton. Die zweithöchste Konzentration, o,o4 mg MBAS/l, wurde in mehreren Trinkwasserproben gefunden.

Nicht unbeachtet bleiben darf der Gesichtspunkt, daß die in Trinkwasser normalerweise vorkommenden Konzentrationen an der unteren Erfassungsgrenze der Bestimmungsmethode liegen (19). Bei sorgfältigem Arbeiten ist nach Fischer (19) der Tensidgehalt in parallelen Proben von Trink- und Obefflächenwasser auf etwa o,o2 - o,o5 mg/l reproduzierbar zu bestimmen. In einer eigenen Untersuchung wurde neunmal die Tensidkonzentration einer Probe bestimmt. Es ergab sich ein Mittelwert von o,o43 mg/l. Das Maximum lag bei o,o5 mg/l, das Minimum bei o,o3 mg/l. Im Gegensatz

hierzu konnte C. H. Wayman (8o) maximal o,1 mg/l ABS in entionisiertem Wasser mit der Methylenblaumethode nachweisen, weshalb er die Genauigkeit aller Werte unterhalb von o,1 mg/l anzweifelt.

Der schlüssige Beweis dafür, daß durch die Umstellung auf biologisch besser abbaubare Tenside eine Minderung der Konzentration an MBAS in Grund- und Oberflächenwasser eingetreten ist, kann durch die hier vorliegenden Untersuchungen nicht erbracht werden, da hierzu Angaben über die Tensidkonzentrationen im Wasser des untersuchten Gebietes aus der Zeit der Verwendung der harten Tenside fehlen. Durch den Vergleich mit Tensidkonzentrationen im Wasser aus anderen Gebieten lassen sich verständlicherweise nur bedingt Folgerungen ziehen.

Will man die früher, während der Verwendung der harten Detergentien im Grundwasser gefundenen Gehalte an Tensiden mit den hier mitgeteilten Werten vergleichen, dann ist es wichtig, daß man sich vor Augen hält, daß die aus dem Oberflächenwasser, also vor allem aus Vorflutern, in den Boden einsickernden Tenside einige Monate oder auch Jahre brauchen, bis sie die nächsten stromabwärts gelegenen Quellen erreichen. Zu diesem Ergebnis kam J. M. Suess durch Untersuchungen

über die Wanderungsgeschwindigkeit von ABS (Alkylbenzolsulfonat) im Boden (78). Es ist deshalb zu erwarten, daß die in den ersten Monaten und Jahren nach der Umstellung auf die neuen Tenside im Grundwasser gefundenen Detergentiengehalte zumindest teilweise noch durch die alten, harten Tenside bedingt sind.

Beim Oberflächenwasser hängen die Tensidkonzentrationen selbstverständlich sehr stark von den örtlichen Gegebenheiten, z. B. Stärke der Niederschläge, Dichte der Besiedlung,Industrialisierung (z. B. Textilindustrie), und vor allem auch davon ab, wie gut das in die Vorfluter gelangende Abwasser gereinigt ist.

Daß die Umstellung auf die neuen Tenside erfolgreich war, geht aus Untersuchungen von W. Husmann (36) hervor. Die von ihm angegebenen Zahlen lassen eindeutig erkennen, daß die absoluten Detergentiengehalte in den Abläufen der biologischen Kläranlagen des Lippeverbandes und der Emschergenossenschaften im Jahre 1965 wieder den Stand von vor 1955 erreicht hat.

K. E. Oehler (58) dagegen fand bei seinen Untersuchungen des Neckarwassers im Jahre 1965 zwar niedri-

gere Tensidkonzentrationen als 1964, aber gleichzeitig war die Wasserführung wegen der hohen Niederschläge 1965 höher. Nach seiner Ansicht müssen für eine exakte Beurteilung Werte aus einem Jahr vorliegen, das hinsichtlich der Regenmenge mit den Jahren 1961 bis 1964 vergleichbar ist.

2. Tetrachlorkohlenstoffextrahierbare Stoffe

Von einigen Autoren wurde der Einwand vorgebracht, daß man bei der Infrarotmethode nach Simard und Mitarb. (74) außer Mineralöl noch andere organische Substanzen miterfaßt. Sie (42, 45 u. a.) schlugen deshalb vor, diese Substanzen durch Perkolation einer Aluminiumoxydsäule zu entfernen. Dadurch wird aber das Verfahren umständlicher. Außerdem kann man mit Hilfe der Aluminiumoxydsäule zwar polare organische Verbindungen abtrennen, nicht dagegen die im Wasser und Boden vorkommenden, von Pflanzen und Tieren stammenden natürlichen Kohlenwasserstoffe.
Hinzu kommt, daß sich, wie man durch Versuche nachweisen konnte, in dem schwach polaren Tetrachlorkohlenstoff die Kohlenwasserstoffe vollständig lösen,

schlecht dagegen die polaren organischen Inhaltsstoffe des Bodens (48).

Von den Autoren, die die Verwendung der Aluminiumoxydsäule vorschlagen, liegen außerdem keine Angaben darüber vor, wie hoch der Gehalt an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen im Grundwasser normalerweise ist.

In der hier vorliegenden Arbeit wurden deshalb 122 Grundwasserproben mit Hilfe der Methode nach Simard u. Mitarb. (74), also ohne Verwendung einer Aluminiumoxydsäule zur Abtrennung der polaren organischen Verbindungen, auf ihren Gehalt an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen untersucht. Von diesen 122 Proben enthielten nur 14, also 11,5 %, Konzentrationen über o,o5 mg/l. Der höchste Wert lag bei o,2 mg/l. In den übrigen 1o8 Wasserproben lagen die Konzentrationen zwischen o und o,o4 mg/l. In diesem Bereich ist aber sowieso schon die Grenze der Erfaßbarkeit erreicht, bzw. überschritten, denn diese liegt nach allgemeiner Ansicht (26, 42, 74) bei einer Konzentration von o,1 mg/l.

Im Oberflächenwasser lagen die Konzentrationen an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen höher.

Die mittlere Konzentration der 29 Wasserproben lag bei o,15 mg/l. Die höchste Konzentration lag bei 1,o mg/l, die niedrigste bei o mg/l. 14 mal betrug die Konzentration weniger als o,1 mg/l, 9 mal weniger als o,o4 mg/l. Aus diesen Ergebnissen kann man ablesen, daß auch im Oberflächenwasser die Konzentration an nichtmineralölspezifischen organischen Substanzen sehr gering ist. Die höheren Konzentrationen fanden sich nämlich in durch Abwasser belasteten Vorflutern. Die in kleinen, nicht mit Abwasser verunreinigten Bächen gefundenen Werte lagen alle unter o,1 mg/l, die meisten sogar unter o,o4 mg/l. Daraus kann man folgern, daß die im Oberflächenwasser vorkommenden Gehalte an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen nur zu einem, für Konzentrationsbestimmungen mit der Infrarotmethode winzigen Bruchteil aus im Wasser und Boden natürlich vorkommenden Verbindungen stammen. Allerdings kann der Einwand nicht bestritten werden, daß in den Vorflutern durch das Abwasser eingeschleppte nichtmineralölspezifische Verbindungen miterfaßt werden.

Die Genauigkeit der Methode wird, wie das an dem Beispiel eines Ölunfalles gezeigt werden konnte

(s. Tab. 2), vor allem dadurch beeinflußt, daß die das Wasser verunreinigenden Mineralölprodukte nicht mit dem als Vergleichssubstanz bei der Eichung verwendeten übereinstimmen (16, 26, 41). Bei dem angeführten Beispiel traten Fehler von 21 - 3o % auf, wenn man statt des bei dem Unfall ausgelaufenen Flugzeugtreibstoffs Heizöl als Vergleichssubstanz benutzte.

Nach einem Bericht des Amerikanischen Petroleum-Instituts (26), das die Infrarotmethode nach Simard (74) testete, liegt der bei diesem Verfahren auftretende Fehler bei ± 2o %. Dieses Ergebnis wurde durch Konzentrationsbestimmungen mit 22 verschiedenen Ölproben gewonnen. Nach Simard (74) beträgt die maximale Abweichung vom Standard ± 26 %, die mittlere 1o,2 %.

Falls man nicht weiß, ob eine Verunreinigung durch Benzin oder ein anderes Mineralölprodukt vorliegt, dann ist nach Rübelt (7o) eine Unterscheidung zwischen Benzin und anderen Mineralölprodukten bei der Infrarotmethode auf Grund des unterschiedlichen Verzweigungsgrades der Paraffine und der dadurch bedingten unterschiedlichen Absorption durch die asymmetrische CH_3- und CH_2-Valenzschwingungen in

den Molekülen - die CH_3-Bande ist bei Benzin sehr viel stärker ausgeprägt als bei anderen Mineralölprodukten - möglich.

V. Schlußfolgerung

1. Tenside

Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, daß die Tensidkonzentrationen in Grund- und Oberflächenwasser sehr niedrig sind. Die in Trinkwasser gefundenen Konzentrationen von o bis o,o4 mg MBAS/l geben keinen Anlaß zu der Befürchtung, daß dadurch gesundheitliche Schäden bei Menschen entstehen könnten. Auch die in Oberflächengewässern gefundenen Gehalte an MBAS sind so niedrig, daß daraus keine Gefahren für die im Wasser lebenden Makro- und Mikroorganismen entstehen. Nicht ein einziges Mal wurde ein Wert gefunden, der auch nur annähernd die in der Literatur angegebenen kritischen Konzentrationen für akute Giftwirkungen auf Fische erreicht. Die Frage ob diese niedrigen Tensidkonzentrationen durch die Umstellung auf die neuen Detergentien bedingt sind, kann aus den bei der Diskussion der Ergebnisse angegebenen Gründen nicht beantwortet werden.

2. Tetrachlorkohlenstoffextrahierbare Stoffe

Das Ergebnis der Untersuchung zeigt, daß die von Simard und Mitarbeitern (74) entwickelte IR-Methode

zur Bestimmung von Mineralölprodukten im Wasser sehr gut für Routineuntersuchungen brauchbar ist.
Die bei einem Ölunfall gewonnenen Erkenntnisse zeigen, daß es für genaue Konzentrationsbestimmungen bei Schadensfällen sehr wichtig ist, als Vergleichssubstanz das gleiche Mineralölprodukt zu benutzen, das auch das Wasser beschmutzt hat.
In 88,5 % der untersuchten 122 Grundwasserproben waren keine meßbaren Konzentrationen an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen vorhanden. Der höchste überhaupt im Trinkwasser gefundene Wert betrug o,2 mg/l. Daran sieht man, daß es in dem hier untersuchten Gebiet noch nicht zu einer wesentlichen Verschmutzung des Grundwassers durch Mineralölprodukte gekommen ist. Auch im Oberflächenwasser fanden sich nur geringe Konzentrationen an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen. Allerdings kann es jederzeit durch Ölunfälle, wie das in dieser Arbeit erwähnte Beispiel beweist, zu einem gefährlichen Anstieg der Konzentration in Grund- und Oberflächenwasser kommen.

VI. Zusammenfassung

Die Probleme, die sich aus der ständig zunehmenden Verwendung von Tensiden und Mineralölprodukten für die Wasserwirtschaft und für die Gesundheitsvorsorge ergeben haben, wurden skizziert. 126 Wasserproben aus Grund- und Oberflächenwasser wurden nach der in dem Deutschen Einheitsverfahren angegebenen Methylenblaumethode auf ihren Tensidgehalt überprüft. Diese Untersuchungen erfolgten im Frühjahr und im Herbst 1965, also nach der Einführung der neuen Tenside. Außerdem wurden 160 Wasserproben auf ihre Konzentration an tetrachlorkohlenstoffextrahierbaren Stoffen untersucht. Dazu wurde die von Simard und Mitarbeitern vorgeschlagene Infrarotmethode benutzt.

Ergebnisse

1. Tenside: Von den 126 auf ihren Tensidgehalt untersuchten Wasserproben stammten 51 aus öffentlichen und 29 aus privaten Wasserversorgungsanlagen, 15 aus Quellen und Laufbrunnen, 31 aus Bächen und Teichen. Die Tensidkonzentrationen in den 51 Proben aus öffentlichen Wasserversorgungsanlagen schwankten zwischen 0 und 0,04 mg MBAS/l. Die durchschnittliche Konzentra-

tion betrug o,o16 mg MBAS/l. Bei den 29 Trinkwasserproben aus privaten Wassergewinnungsanlagen lag die mittlere Konzentration bei o,o1o mg/l, die maximale bei o,o4 mg/l und die minimale Konzentration betrug o mg/l. Die mittlere Konzentration der 15 Wasserproben aus Quellen und Laufbrunnen betrug o,o21 mg/l, die maximale Konzentration lag bei o,o7 mg/l, die minimale bei o mg/l. Im Oberflächenwasser aus Bächen und Teichen kamen Tensidkonzentrationen zwischen o,o2 und o,65 mg MBAS/l vor. Die mittlere Konzentration betrug o,13 mg/l.

2. Tetrachlorkohlenstoffextrahierbare Stoffe: Von den auf CCl_4-extr. Stoffe untersuchten 16o Wasserproben wurden 9 anlässlich eines Ölunfalls entnommen. Von den verbleibenden 151 Wasserproben stammten 68 aus öffentlichen und 37 aus privaten Wasserversorgungsanlagen, 17 aus Quellen und Laufbrunnen und 29 aus Bächen und Teichen. Von den 68 Trinkwasserproben aus öffentlichen Wasserversorgungsanlagen enthielten nur 1o meßbare Konzentrationen an CCl_4-extr. Stoffen. Der höchste Wert lag bei o,2 mg/l, die mittlere Konzentration betrug o,o14 mg/l. Von den 37 Trinkwasserproben aus privaten Wasserversorgungsanlagen enthielten 4 meßbare Konzentrationen an CCl_4-extr. Stoffen. Der Maximal-

wert betrug o,13 mg/l, die mittlere Konzentration o,oo8 mg/l. Bei den 17 Proben aus Quellen und Laufbrunnen fand sich nirgends eine meßbare Konzentration an CCl_4-Stoffen. Im Wasser aus Bächen und Teichen fanden sich Konzentrationen zwischen o und 1,o mg/l. Die mittlere Konzentration aller 29 Proben betrug o,o15 mg/l. Die bei einem Ölunfall gewonnenen Ergebnisse zeigten, daß es für genaue Konzentrationsbestimmungen bei Schadensfällen wichtig ist, als Vergleichssubstanz das gleiche Mineralölprodukt zu benutzen, das auch das Wasser verschmutzt hatte.

VII. Literatur

1. Althaus, H.:
"Die Detergentien, ein neues wasserhygienisches Problem unserer Zeit". Gesundheitsingenieur 82 (1961), 49

2. Ammon, F. v.:
"Schäden durch Detergentien an Kläranlagen". Öle und Detergentien im Wasser und Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 215

3. Becksmann, E., H. Billib, W. v. Engelhardt, W. Zimmermann:
"Verhalten von Erdölprodukten im Boden. Stand der Erkenntnisse und offene Fragen". Gutachten 1965

4. Borneff, J.:
"Fütterungsversuche mit Detergentien unter besonderer Berücksichtigung der Tbc-Infektion". Arch. Hyg. 143 (1959), 624

5. Borneff, J.:
"Cancerogene Substanzen in Wasser und Boden. IV. Fütterungsversuche mit 3,4 Benzpyren und Detergentien". Arch. Hyg. 144 (1960), 249

6. Borneff, J.:
Cancerogene Substanzen in Wasser und Boden. XIII. Mäusefütterungsversuche mit 3,4 Benzpyren, Mineralöl und Tensiden. Arch. Hyg. 147 (1963), 28

7. Borneff, J.:
"Cancerogene Substanzen im Wasser". Münchner Med. Wschr. 105 (1963), 1237

8. Borneff, J.:
"Grenzflächenaktive Substanzen und enterale Virusinfektionen". Arch. Hyg. 146 (1963), 418

9. Borneff, J. und R. Knerr:
"Cancerogene Substanzen in Wasser u. Boden. I. Theoretische Grundlagen, Eigenschaften und Nachweis". Arch. Hyg. 143 (1959), 390

1o. Bornmann, G. und A. Loeser:
"Über die chronische Wirkung von Dodecylbenzolsulfonat". Ztschr. Lebensmittelunters. 118 (1962), 51

11. Bornmann, G., A. Loeser und M. Stanišić:
"Über eine waschaktive Substanz auf Basis Dodecylbenzolsulfonat". Fette, Seifen, Anstrichmittel 65 (1963), 818

12. Bürner, K.:
"Quantitative Messung im Bereich der OH-NH-CH-Valenzschwingungen". Beckmann Report 3 (1964), 14

13. Cohen, J. M.:
"Taste an Odor of ABS in Water". J. American Water Works Association 55 (1963), 587

14. Deluty, J.:
"Synthetic Detergents in Well Water". Public Health Reports 75 (196o), 75

15. "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung". Weinheim 196o

16. Fastabend, W.:
"Ultrarot-Spektrophotometrische Bestimmung von Mineralöl im Wasser". Chemie-Ingenieur-Technik 37 (1965), 728

17. Fischer, H. G. M., W. Priestly, L. T. Eby, G. G. Wanless and J. Rehner:
Arch. Industr. Hyg. 4 (1951) 315, Ref. Chem. Zbl. 124 (1953) 8884

18. Fischer, W. K.:
"Detergentien in Oberflächenwasser (Flüssen)". Fette, Seifen, Anstrichmittel 66 (1964), 51

19. Fischer, W. K.:
"Nachweismethoden für Detergentien". Öle und Detergentien im Wasser und Abwasser. Oldenbourg München 1962, S. 163

2o. Fitzhugh, O. G. and A. A. Nelson:
"Chronic Oral Toxicities of Surface-Active Agents". J. Am. Pharm. Assn., Sci. Ed. 37 (1948), 29

21. Freeman, S., M. W. Burrill, T. W. Li and A. C. Ivy:
"The Enzyme Inhibitory Action of an Alkyl Aryl Sulfonate and Studies on its Toxicity when Ingested by Rats, Dogs and Humans".
Gastroenterology 4 (1945), 332

22. Fuchs, B. and F. J. Ingelfinger:
The Effect of Detergent on Intestinal Digestion".
Gastroenterology 27 (1954), 8o2

23. Götte, E.:
"Der Einfluß von Fremdsubstanzen auf das Schäumen hochverdünnter Tensidlösungen".
Fette, Seifen, Anstrichmittel 66 (1964), 528

24. Grover, R. F., C. A. Maaske, L. L. Hardt and J. B. Henderson:
"The Inhibition of Gastric Acid Production in the Intact Dog with Sodium Lauryl Sulfate".
Gastroenterology 22 (1952), 263

25. Havermann, H. und K. H. Menke:
"Studien zur biologischen Wirkung wasserlöslicher, grenzflächenaktiver Stoffe". Fette, Seifen, Anstrichmittel 61 (1959), 429

26. Headington, G. E.:
"Methods of Determining Hydrocarbons and Phenols in Water". Report of the Subcommittee on Refinery Effluent-Water Analytical Methods, Committee on Analytical Research, Division of Refining, American Petroleum Institute.Analytical Chemistry 25 (1953), 1681

27. Hettche, H. O.:
"Biologische Wirkungen der Detergentien".
Arch. Hyg. 144 (196o), 467

28. Hirsch, E.:
"Strukturelemente von Alkylbenzolsulfonaten und ihr Einfluß auf das Verhalten von Fischen".
Vom Wasser 3o (1963), 249

29. Holt, J. P., N. V. Hendricks, R. E. Eckardt, C. L. Stanton and R. C. Page:
Arch. Industr. Hyg. 4 (1951), 325. Ref. Chem. Zbl. 124 (1953),8885

30. Huber, L.:
"Untersuchungen über den Abbau eines neuen anionischen Tensides im Oxydationsgraben". Öle und Detergentien im Wasser und Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 255

31. Huber, L.:
"Untersuchungen über den Detergentiengehalt wichtiger bayerischer Gewässer". GWF 105 (1964), 1221

32. Hueper, W. C.:
In Handbuch der ges. Arbeitsmedizin, München 1961 Band II/2, S. 354

33. Husmann, K.:
"Beitrag zur Frage des Abbaues von Detergentien bei der Langsamfiltration". Veröffentlichungen des Instituts f. Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Hochschule Hannover, Heft 12, Hannover 1963

34. Husmann, W.:
"Detergentien - ein Problem für Vorfluter und Kläranlagen". Bericht der ATV, H. 12: Die Münchner Tagung 1960, ZfGW-Verlag, Frankfurt 1961, S. 53

35. Husmann, W.:
"Die Abwehr gegen grenzflächenaktive Stoffe in den Kläranlagen". Bewirtschaftung und Reinhaltung des Wassers. Oldenbourg, München 1963, S. 258

36. Husmann, W.:
"Auswirkungen des Detergentiengesetzes". GWF 107 (1966), 39

37. Jente, R. C.:
"ABS in Drinking Water in the United States". AASGP Committee Report. J. Am. Water Works Assn. 53 (1961) 297

38. Klotter, H. E.:
"Über die durch Detergentien verursachte Schaumbildung in einem kanalisierten Fluß, ihre Entstehung und Bedeutung". Vom Wasser 24 (1957), 171

39. Klotter, H. E. und W. Kuhn:
"Die Vorbelüftung häuslichen Abwassers mittels Wirbelbelüfter zur Flotation von Detergentien". Städtehygiene 12 (1958), 235

40. Krieger, H.:
"Über ein neues Verfahren zum Nachweis und zur Identifizierung von Mineralölen im Boden auf chromatographischem Wege". GWF 104 (1963), 695

41. Ladendorf, P.:
"Neue Methoden zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen und Ölen in Wasser". Öle und Detergentien im Wasser und Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 82

42. Lindgren, C.-G.:
"Measurement of Small Quantities of Hydrocarbon in Water". J. Am. Water Works Assn. 49 (1957), 55

43. Lobstein, O. E., B. J. Hull and S. J. Fogelson:
"The Treatment of Gastroduodenal Ulcerative Disease and Ulcerative Colitis with Detergent Complexes". Gastroenterology 20 (1952), 474

44. Longwell, J. and W. D. Maniece:
"Determination of Anionic Detergents in Sewage, Sewage Effluents and River Waters".
The Analyst 80 (1955), 167

45. Ludzack, F. S. and C. E. Whitfield:
"Determination of High Boiling Paraffin Hydrocarbons in Polluted Water". Anal. Chem.
28 (1956), 157

46. Malz, F.:
"Über das Verhalten "neuer" Detergentien bei der aeroben Abwasserreinigung". Öle und Detergentien im Wasser und Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 266

47. Mann, H.:
"Die Einwirkung von grenzflächenaktiven Waschmitteln auf Fische und Fischnährtiere". Archiv f. Fischereiwissenschaft 6 (1955), 131

48. Mann, H.:
"Die Bedeutung der synthetischen Waschmittel (Detergentien) für die Fischerei". Der Fischwirt 4 (1962), 97

49. Mann, H. und O. J. Schmid:
"Der Einfluß von Detergentien auf Sperma, Befruchtung und Entwicklung bei der Forelle". Int. Revue ges. Hydrobiol. 46 (1961), 419

5o. Metzger, A.:
"Grenzflächenaktive Stoffe im Abwasser, ein Beitrag zum Abwasser-Problem". Fette, Seifen, Anstrichmittel 62 (196o),499

51. Michels, F., K. Nabert, H. Udluft und W. Zimmermann:
"Gutachten zur Frage des Schutzes des Grundwassers gegen Verunreinigung durch Lagerflüssigkeiten". (1959)

52. Moss, H. V. (Chairman):
"ABS and the Safety of Water Supplies". AASGP Committee Report. J. Am. Water Works Assn. 52 (196o), 786

53. Nichols, M. S. and E. Koepp:
"Synthetic Detergents as a Criterion of Wisconsin Ground Water Pollution". J. Am. Water Works Assn. 53 (1961), 3o3

54. N. N.:
Sitzungsbericht des Hauptausschusses "Detergentien und Wasser" vom 21.5.1962.

55. N. N.:
"Mineralölverbrauch in der Bundesrepublik Deutschland von 1956 bis 1959". Gesundh.-Ing. 82 (1961), 55

56. N. N.:
"Öl-Statistik". Oel-Zeitschr. für die Mineralölwirtsch. 5 (1957), 173

57. Oehler, K. E.:
"Synthetische Detergentien". GWF 1o1 (196o), 299

58. Oehler, K. E.:
"Auswirkungen des "Detergentiengesetzes" auf ein belastetes Fließgewässer". GWF 1o7 (1966), 488

59. Oliver, G. E.:
"ABS in Michigan Supplies". J. Am. Water Works Assn. 53 (1961), 3o1

6o. Petri, H.:
"Experimentelle Untersuchungen zur hygienisch-toxikologischen Beurteilung detergentienhaltiger Haushaltsreinigungsmittel". Gesundh.-Ing. 82 (1961), 5o

61. Potter, M. and Ch. Robertson Boyce:
"Induction of Plasma-Cell Neoplasms in Strain BALB/c Mice with Mineral Oil and Mineral Oil Adjuvants". Nature 193 (1962), 1o86

62. Prat, J. and A. Giraud:
"The Pollution of Water by Detergents". O. E. C. D. Paris 1964

63. Rather, J. B.:
"Determination of Oil in Refinery Effluent Waters". Report of the Subcommittee on Refinery Effluent-Water Analytical Methods. Committee on Analytical Research, Division of Refining, American Petr. Inst. Anal. Chem. 3o (1958), 36

64. Reichenbach-Klinke, H.:
"Auswirkungen von Öl und Teerprodukten im Wasser auf den Fischorganismus". Öle und Detergentien im Wasser und Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 73

65. Reimann, K.:
"Die Schädlichkeit von Öl- und Teerprodukten für niedere Wasserorganismen". Öle und Det. im Wasser u. Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 6o

66. Reimann, K.:
"Die Schädlichkeit von Detergentien für Wasserorganismen". Öle und Detergentien im Wasser u. Abwasser. Oldenbourg, München 1962, S. 2o6

67. Reploh, H.:
"Detergentien im Trinkwasser". Gesundh.-Ing. 81 (196o), 21o

68. Rübelt, Ch.:
"Spurennachweis von Mineralölprodukten in Bodenproben mit der IR-Spektralphotometrie". Zeitschr. f. analyt. Chemie 221 (1966), 299

69. Rübelt, Ch.:
Dissertation; noch nicht veröffentlicht.

7o. Rübelt, Ch., R. Schweisfurth u. W. Zimmermann:
"Experimentaluntersuchungen über die Verschmutzung von Grundwasser durch Mineralölprodukte II. Teil". GWF 1o8 (1967), 893

71. Ruschenberg, E.:
"Strukturelemente waschaktiver Substanzen und ihr Einfluß auf die biologische Abbaubarkeit." Vom Wasser 3o (1963), 232

72. Sawyer, R. R. and F. W. Behnke:
"Water Pollution Analysis,using a low cost Infrared Spectrophotometer". - Vgl. Abwasseranalyse mit Ultrarot-Spektralphotometern niedriger Preisklasse, Perkin-Elmer, Überlingen, Tips für die Praxis 5 UR.

73. Sierp, F. und H. Thiele:
"Der Einfluß von grenzflächenaktiven Substanzen auf die Abwasserreinigung und auf die Selbstreinigung der Flüsse". Vom Wasser 21 (1954), 197

74. Simard, R. G., J. Hasegawa, W. Bandaruk and C. E. Headington:
"Infrared Spectrophotometric Determination of Oil and Phenols in Water". Anal. Chem. 23 (1951), 1384

75. Smith, W. E., A. D. Sunderland and K. Sugiura:
Arch. Industr. Hyg. 4 (1951), 299. Ref. Chem. Zbl. 124 (1953), 8884

76. Stuewer, U.:
"Stand der Detergentienfrage". Berichte der ATV 1961, H. 12. Die Münchner Tagung 196o, S. 354, Zf GW-Verlag, Frankfurt 1961

77. Stuewer U. und W. Niemitz:
Gutachten über synthetische Netz- und Waschmittel und ihre Auswirkungen a. die Wasserwirtschaft.(1961)

78. Suess, M. J.:
"Retardation of ABS in Different Aquifers".
J. Am. Water Works Assn. 56 (1964), 89

79. Truesdale, G. A.:
"Pollution by Synthetic Detergents: Present Position of Research in Great Britain". Bewirtschaftung und Reinhaltung des Wassers. Oldenbourg, München, 1963, S. 227

80. Wayman, C. H.:
US-Geological Survey 1962, Article 49, Prof. Paper 450-B

81. White, R. G.:
Handbook of Industrial Infrared Analyses. New York 1964, S. 244

82. Woodward, G. and H. Calvery:
"Toxicological Properties of Surface-Active Agents".
Proc. Sci. Sec. Toilet Goods Assn. 3 (1945), 1

83. Wüstenberg, J.:
Bericht über die Tätigkeit des Hygiene-Instituts des Ruhrgebiets zu Gelsenkirchen im Jahre 1959

84. Wüstenberg, J.:
Bericht über die Tätigkeit des Hygiene-Instituts des Ruhrgebiets zu Gelsenkirchen im Jahre 1960

85. Zimmermann, W.:
"Gefährdung der Trinkwasserversorgung durch Benzin und andere Treibstoffe". Städtehyg. 6 (1955) 216

86. Zimmermann, W.:
"Pollution of Water and Soil by Miscellaneous Petroleum Products, General Report". International Water Supply Congress 1964 Stockholm

87. Zimmermann, W.:
"Detergentien im Trinkwasser". Der öffentl. Gesundheitsdienst 27 (1965), 351

88. Zimmermann, W.:
"Grundwasserverschmutzung durch Mineralölprodukte. Gegenwärtiger Stand, Entwicklungen und Forschungen".
Umschau in Wissensch. u. Technik (1966), 663

Herrn Professor Dr. med., Dr. phil. Wilhelm Zimmermann danke ich für die Überlassung des Themas und für seine große Hilfsbereitschaft.

Herrn Dipl.-Chem. Christian Rübelt danke ich für seine freundliche Unterstützung während der Arbeit.

L e b e n s l a u f

Ich, Gerhard Stopp, wurde am 6. November 1941 als Sohn des Reichsbahnoberinspektors Rudolf Stopp und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Weber, in Zweibrücken geboren. Mein Vater fiel am 7. Februar 1944 als Soldat auf der Halbinsel Krim.

Die Volksschule besuchte ich vom Herbst 1947 bis zum Frühjahr 1952. Danach trat ich in das Staatl. Mathem.-Naturw. Gymnasium Zweibrücken über, in dem ich 1961 die Reifeprüfung ablegte. Vom Sommersemester 1961 an studierte ich an der Universität des Saarlandes Medizin. Nach dem zweiten Semester legte ich die naturwissenschaftliche Vorprüfung ab. Nach dem fünften Semester bestand ich die ärztliche Vorprüfung. Im Januar 1967 beendete ich mein Medizinstudium mit der ärztlichen Prüfung .

Vom 1. März 1967 bis zum 31. August 1967 arbeitete ich als Medizinalassistent im Institut für Hygiene und Mikrobiologie an der Universität des Saarlandes. Seit dem 15. September 1967 bin ich im St. Elisabeth-Krankenhaus Zweibrücken beschäftigt.

ROTAPRINT-
OFFSET-
DRUCKEREI
Klein
6602 DUDWEILER Scheidter Straße 26
Tel. Sulzbach 7 32 84
IHR LIEFERANT FÜR DRUCKSACHEN ALLER ART